

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-204031

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl. G03C 8/40

(21)Application number : 08-030103

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1996

(72)Inventor : ISHIKAWA SHUNICHI  
MATSUMOTO KAZUHIKO  
TAGUCHI TOSHIKI**(54) IMAGE FORMING METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a color image on another material by using a photosensitive material for photography by simple heat development processing.

**SOLUTION:** A photosensitive member having at least three layers of photosensitive layers capable of forming color images on a transparent base and a processing member having processing layers contg. at least a base and/or base precursor on a base are used. After the photosensitive member is subjected to exposure, the water corresponding to 0.1 to 1 times the volume required for swelling the entire coating film exclusive of the back layers of both of the photosensitive member and the processing member to the max. extent is imparted on the photosensitive member or the processing member and therefore, the photosensitive member and the processing member are superposed on each other in the form that the photosensitive layers and the processing layers face each other. The members are then heated for 5 to 60 seconds at 60 to 100° C to form the image base on at least three colors of non-diffusive dyestuff on the photosensitive member. The color image is obtd. on another recording material in accordance with the image information.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-204031

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 C 8/40

識別記号

庁内整理番号

F I  
G 0 3 C 8/40

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 73 頁)

|           |                  |          |  |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-30103       | (71) 出願人 | 000005201<br>富士写真フイルム株式会社<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日  | 平成8年(1996) 1月25日 | (72) 発明者 | 石川 俊一<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真<br>フイルム株式会社内   |
|           |                  | (72) 発明者 | 松本 和彦<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真<br>フイルム株式会社内   |
|           |                  | (72) 発明者 | 田口 敏樹<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真<br>フイルム株式会社内   |

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】簡易な熱現像処理による撮影用感光材料を用い、別の材料上にカラー画像を得る新規な画像形成方法を提供する。

【解決手段】透明支持体上に、色画像を形成しうる少なくとも3層の感光層を有する感光部材と、支持体上に少なくとも塩基及び／または塩基プレカーサーを含む処理層を有する処理部材を用い、感光部材に露光後、感光部材と処理部材双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光部材または処理部材に与えた後、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、60℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱して感光部材に少なくとも3色の非拡散性色素に基づく画像を形成し、この画像情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る。

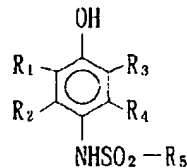
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、発色現像主薬、カプラー及びバインダーを含み、感光波長領域及び前記発色現像主薬及びカプラーから形成される色素の吸収波長領域が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光部材と、支持体上に少なくとも塩基及び／または塩基プレカーサーを含む処理層を有する処理部材を用い、感光部材を像様露光した後、感光部材と処理部材双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光部材または処理部材に与えた後、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、これを60℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱して感光部材に少なくとも3色の非拡散性色素に基づく画像を形成し、この画像情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法。

【請求項2】 発色現像主薬が下記一般式(1)～(5)で表される化合物のうちの少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

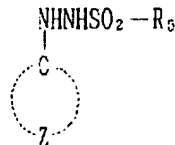
## 【化1】

## 一般式(1)



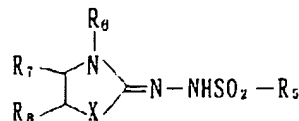
## 【化2】

## 一般式(2)



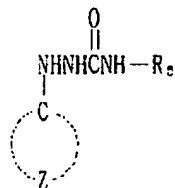
## 【化3】

## 一般式(3)



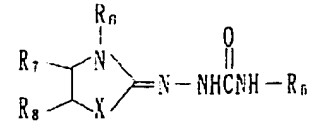
## 【化4】

## 一般式(4)



## 【化5】

## 一般式(5)



式中、 $R_1 \sim R_4$  は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基またはアシルオキシ基を表し、 $R_5$  は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。 $Z$  は芳香環（複素芳香環も含む）を形成する原子群を表し、 $Z$  がベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数( $\sigma$ )の合計値は1以上である。 $R_6$  は置換または無置換のアルキル基を表す。 $X$  は酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表す。 $R_7$ 、 $R_8$  は水素原子または置換基を表し、 $R_7$ 、 $R_8$  が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な撮影材料を用いてカラー画像を得る、新規な方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コンベンショナルカラー写真として知られている方法において、いわゆるカラーネガでは通常、青光を記録してイエロー色素画像を形成する層、緑光を記録してマゼンタ色素画像を形成する層、及び赤光を記録してシアン色素画像を形成する層を含み、現像処理の際に潜像を含有するハロゲン化銀粒子を銀に還元する過程で現像剤が酸化され、その酸化体とカプラーの反応

(カップリング)により色素画像を形成する。未現像のハロゲン化銀及び現像銀はそれに引き続く漂白定着工程で除去され、得られたネガの色素画像を通してカラーペーパーに露光を施し、同様の現像、漂白、定着工程を経てカラープリントが得られる。また、上記のカラーネガに含まれた画像情報を光電的に読み取った後、画像処理を施して記録用の画像情報とし、この画像情報によって他のプリント材料にカラー画像を得る方法も知られている。特に上記の画像情報をデジタル信号とし、それに応じて変調した記録光によってカラーペーパー等の感光材料を走査露光して仕上がりプリントとするデジタルフォトリソグラフィーの開発が進んでおり、その例は特開平7-

15593号に記載されている。以上の方法は、通常の湿式現像、漂白、定着を前提にするものであり、そのプロセスは複雑である。一方、ハロゲン化銀を用いた感光材料の処理方法として、熱現像を用いた簡易迅速な方法が開発されている。その例としては3M社のドライシルバー、富士写真フイルム(株)社のピクトログラフィー、ピクトロスタットといった商品が知られている。しかし、これらは白黒またはカラーのプリント材料であり、従来熱現像による撮影用感光材料は知られていない。また熱現像の形態として、少量の水と塩基及び/又は塩基ブレンカーサーの存在下で加熱現像する方法が知られており、例えば特公平2-51494号にそのような例が述べられている。しかし、そこで述べられている画像形成法は、感光性ハロゲン化銀に対して還元性であり、かつ感光性ハロゲン化銀と加熱により反応して親水性色素を放出する色素供与性物質を用い、加熱現像の際に放出された色素を受像材料に転写させ、転写側をカラープリントとして用いるものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡易な熱現像処理による撮影用感光材料を用い、別の材料上にカラー画像を得る新規な画像形成方法を提供することである。

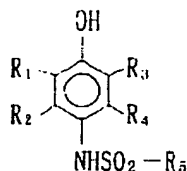
【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的は、透明支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、発色現像主薬、カプラー及びバインダーを含み、感光波長領域及び前記発色現像主薬及びカプラーから形成される色素の吸収波長領域が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光部材と、支持体上に少なくとも塩基及び/または塩基ブレンカーサーを含む処理層を有する処理部材を用い、感光部材を像様露光した後、感光部材と処理部材双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光部材または処理部材に与えた後、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、これを60℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱して感光部材に少なくとも3色の非拡散性色素に基づく画像を形成し、この画像情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法によって達成された。また、上記の発色現像主薬が下記一般式(1)~(5)で表される化合物のうちの少なくとも一つの化合物であることが好ましい。

【0005】

【化6】

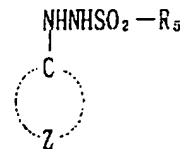
一般式(1)



【0006】

【化7】

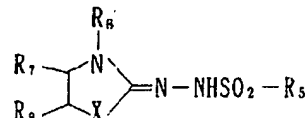
一般式(2)



【0007】

【化8】

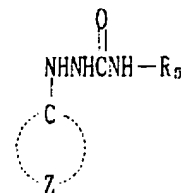
一般式(3)



【0008】

【化9】

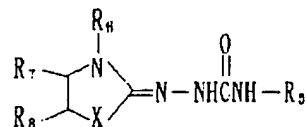
一般式(4)



【0009】

【化10】

一般式(5)



【0010】式中、 $R_1 \sim R_4$  は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基またはアシルオキシ基を表し、 $R_5$  は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。 $Z$  は芳香環(複素芳香環も含む)を形成する原子群を表し、 $Z$  がベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数( $\sigma$ )の合計値は1以上である。 $R_6$  は置換または無置換のアルキル基を表す。 $X$  は酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表す。 $R_7$ 、 $R_8$  は水素原子または置換基を表し、 $R_7$ 、 $R_8$  が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、塩基が存在しない場合に安定性が極めて高い発色現像主薬とカプラーを含む感光部材と、塩基及び／または塩基プレカーサーを含む処理部材を用い、少量の水の存在下で加熱現像し、感光部材上に非拡散性色素に基づく画像を形成した場合、粒状やシャープネスに優れた画像が得られ、この画像情報に基づいてカラーペーパーや熱現像カラープリント材料等の別の記録材料上に出力した場合、非常に良好なカラー画像が得られることの発見に基づいている。また、現像まで感光部材と塩基が隔離されているので、撮影用材料に要求される高い保存安定性を満たしつつ、迅速な現像処理が可能である。また、色素放出型化合物を用いる場合に比べ、無色の発色現像主薬とカプラーを用いた場合、撮影用材料として極めて重要な感度の点で有利である。本発明においては、熱現像によって発色画像を形成後、残存するハロゲン化銀及び／または現像銀を除去しても良いし、しなくても良い。また、その画像情報に基づいて別の材料に出力する方法として通常の投影露光によっても良いし、透過光の濃度測定によって画像情報を光電的に読み取り、その信号によって出力しても良い。出力する材料は感光材料でなくても良く、例えば昇華型感熱記録材料、インクジェット材料、フルカラー直接感熱記録材料等でも良い。本発明において好ましい態様の例は、熱現像によって発色画像を形成後、残存するハロゲン化銀及び現像銀を除去する付加的な処理を行わず、画像情報を拡散光およびCCDイメージセンサを用いた透過濃度測定によって光電的に読み取り、デジタル信号に変換後、画像処理を行い、熱現像カラープリンター、例えば富士写真フイルム(株)のピクトログラフイー3000で出力するものである。この場合、コンベンショナルカラー写真で使用する処理液は一節使用することなく、迅速に良好なプリントを得ることができる。また、この場合、上記デジタル信号は任意に加工編集できるので、撮影した画像を自由に修正、変形、加工して出力できる。

【0012】本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤であってもよい。内部潜像型乳剤は造核剤や光カプラーとを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表層が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよく、またエピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていても良い。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、特開平1-167,743号、同4-223,463号記載のように単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好ましく用いられる。粒子サイズは0.1~2 $\mu$ m、特に0.2~1.5 $\mu$ mが好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は

立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、高アスペクト比の平板状のような変則的な結晶系を有するもの、双晶面のような結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合系その他のいずれでもよい。具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌(以下RDと略記する)No.17,029

(1978年)、同No.17,643(1978年12月)22~23頁、同No.18,716(1979年11月)648頁、同No.307,105(1989年11月)863~865頁、特開昭62-253,159号、同64-13,546号、特開平2-236,546号、同3-110,555号およびグラフィケ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P.Glafkides,Chimie etPhotographique,Paul Montel,1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルブンス社刊(G.F.Duffin,Photographic Emulsion Chemistry,Focal Press,1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルブンス社刊(V.L.Zelikman et al.,Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press,1964)等に記載されている方法を用いて調整したハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

【0013】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去するいわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いても良く、また多価アニオンより成る無機塩類(例えば硫酸ナトリウム)、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法を用いても良い。沈降法が好ましく用いられる。

【0014】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤は、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属を含有させても良い。これらの化合物は、単独で用いても良いしまた2種以上組み合わせ用いてもよい。添加量は、使用する目的によるが一般的には、ハロゲン化銀1モルあたり $10^{-9}$ ~ $10^{-3}$ モル程度である。また含有させる時には、粒子に均一にいれてもよいし、また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236,542号、同1-116,637号、特願平4-126,629号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

【0015】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオ尿素化合物や特公昭47-11,386号記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144,319号に記載されている含硫黄化合物等

を用いることができる。

【0016】その他の条件については、前記のグラフィケデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P.Glafkides, Chemie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F.Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L.Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)等の記載を参照すれば良い。すなわち酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るためには、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコントロールドダブルジェット法も用いることができる。

【0017】また、粒子成長を早めるために、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい(特開昭55-142, 329号、同55-158, 124号、米国特許第3,650,757号等)。さらに反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。またハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じてどのように設定してもよい。好ましいpH範囲は2.2~8.5、より好ましくは2.5~6.0である。

【0018】感光性ハロゲン化銀乳剤は通常は化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法などのカルコゲン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法および還元増感法などを単独または組合せて用いることができる(例えば特開平3-110, 555号、特願平4-75, 798号など)。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭62-253, 159号)。また後掲するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45, 833号、特開昭62-4

0, 446号記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは好ましくは5.3~10.5、より好ましくは5.5~8.5であり、pAgは好ましくは6.0~10.5、より好ましくは6.8~9.0である。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0019】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性、赤外感性の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180,550号、同64-13,546号、特開平5-45,828号、同5-45,834号などに記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感や分光感度の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3,615,641号、特開昭63-23,145号等に記載のもの)。これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同4,225,666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。またこれらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の溶液で添加すればよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当り10<sup>-8</sup>ないし10<sup>-2</sup>モル程度である。

【0020】このような工程で使用される添加剤および本発明に使用できる公知の写真用添加剤は、前記のRD No. 17, 643, 同No. 18, 716および同No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

| 添加剤の種類    | RD17643 | RD18716 | RD307105 |
|-----------|---------|---------|----------|
| 1. 化学増感剤  | 23頁     | 648頁右欄  | 866頁     |
| 2. 感度上昇剤  |         | 648頁右欄  |          |
| 3. 分光増感剤  | 23~24頁  | 648頁右欄  | 866~868頁 |
| 強色増感剤     |         | ~649頁右欄 |          |
| 4. 増白剤    | 24頁     | 648頁右欄  | 868頁     |
| 5. カブリ防止剤 | 24~26頁  | 649頁右欄  | 868~870頁 |
| 安定剤       |         |         |          |
| 6. 光吸収剤   | 25~26頁  | 649頁右欄  | 873頁     |
| フィルター染料   |         | ~650頁左欄 |          |

## 紫外線吸収剤

|             |        |
|-------------|--------|
| 7. 色素画像安定剤  | 25頁    |
| 8. 硬膜剤      | 26頁    |
| 9. バインダー    | 26頁    |
| 10. 可塑剤、潤滑剤 | 27頁    |
| 11. 塗布助剤    | 26～27頁 |

## 表面活性剤

|           |     |
|-----------|-----|
| 12. スタチック | 27頁 |
|-----------|-----|

## 防止剤

|          |  |
|----------|--|
| 13. マット剤 |  |
|----------|--|

|        |          |
|--------|----------|
| 650頁左欄 | 872頁     |
| 651頁左欄 | 874～875頁 |
| 651頁左欄 | 873～874頁 |
| 650頁右欄 | 876頁     |
| 650頁右欄 | 875～876頁 |

|        |          |
|--------|----------|
| 650頁右欄 | 876～877頁 |
|--------|----------|

878～879頁

【0021】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4,775,613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0.01～10モル、好ましくは0.01～1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05～10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1～4g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0022】感光材料や構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては記載のリサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭64-13,546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体糖の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好ましい。またゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、組み合わせる事も好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は1m<sup>2</sup>あたり30g以下が好ましく、特に15g以下にするのが適当である。

【0023】発色現像主薬としては、p-フェニンジアミン類またはp-アミノフェノール類でも良いが、好ましくは前記の一般式(1)～(5)で表される化合物を用いる。

【0024】一般式(1)で表される化合物はスルホンアミドフェノールと総称される化合物である。式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々水素原子、ハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基)、アリール基(たとえばフェニル基、トリル基、キシリル基)、アルキルカルボンアミド基(例えばアセチルアミノ基、プロピオンアミノ基、ブチロイルアミノ基)、アリールカルボンアミド基(例えばベンゾイルアミノ基)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミノ基、エタンスルホンアミノ基)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミノ基、トルエンスルホンアミノ基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、トリルチオ基)、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ピペリジルカルバモイル基、モルホルルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ピペリジルスルファモイル基、モルホルルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル



基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、アリールカルボニル基(例えばベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)、またはアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)を表す。 $R_1 \sim R_4$ の中で、 $R_2$ および $R_4$ は好ましくは水素原子である。また、 $R_1 \sim R_4$ のハメット定数 $\sigma_p$ 値の合計は0以上となることが好ましい。

【0025】 $R_5$ はアルキル基(例えばメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、4-メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基、クロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ニトロクロロフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ドデシルオキシフェニル基、3, 5-ジ(メトキシカルボニル)基)、または複素環基(例えばビリジル基)を表す。

【0026】一般式(2)で表される化合物はスルホンヒドラジンと総称される化合物である。また、一般式(4)で表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。

【0027】式中、Zは芳香環を形成する原子群を表す。Zによって形成される芳香環は、本化合物に銀現像活性を付与するため、十分に電子吸引的であることが必要である。このため、含窒素芳香環を形成するか、或いはベンゼン環に電子吸引性基を導入したような芳香環が好ましく使用される。このような芳香環としては、ビリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環等が好ましい。

【0028】ベンゼン環の場合、その置換基としては、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、ハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ジペリジルカルバモイル基、モルホルルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ジペリジルスルファモイル基、モルホルルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、

スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、またはアリールカルボニル基(例えばベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)等が挙げられるが、上記置換基のハメット定数 $\sigma$ 値の合計は1以上である。

【0029】一般式(3)で表される化合物はスルホンヒドラゾンと総称される化合物である。また、一般式(5)で表される化合物はカルバモイルヒドラゾンと総称される化合物である。

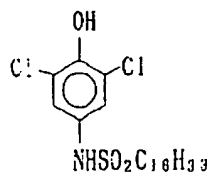
【0030】式中、 $R_6$ は置換または無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表すが、アルキル置換の3級窒素原子が好ましい。 $R_7$ 、 $R_8$ は水素原子または置換基を表し、 $R_7$ 、 $R_8$ が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。

【0031】以下に、一般式(1)～(5)で表される化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はもちろんこれによって限定されるものではない。

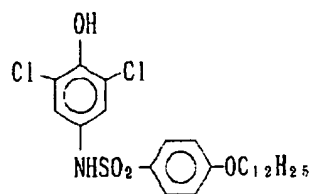
【0032】

【化11】

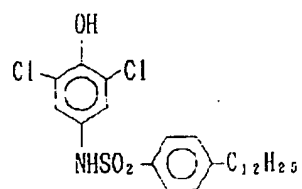
D-1



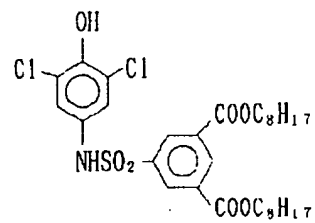
D-2



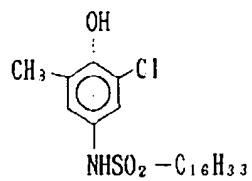
D-3



D-4



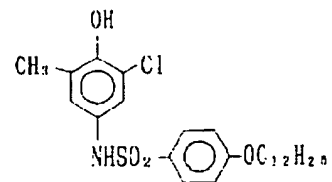
D-5



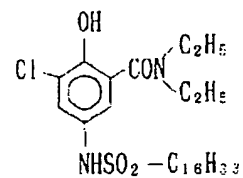
【0033】

【化12】

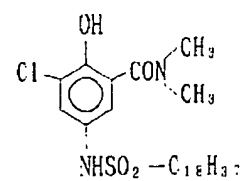
D-6



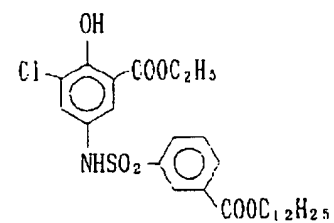
D-7



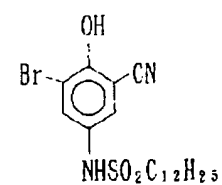
D-8



D-9



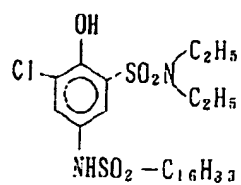
D-10



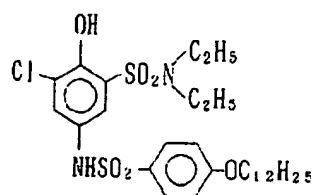
【0034】

【化13】

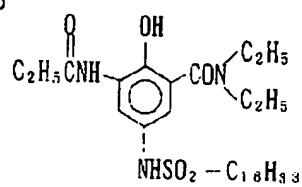
D-11



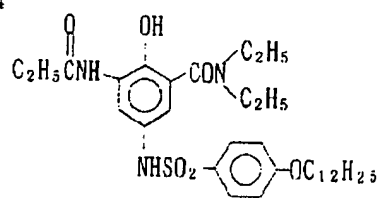
D-12



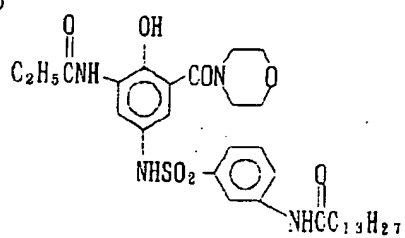
D-13



D-14



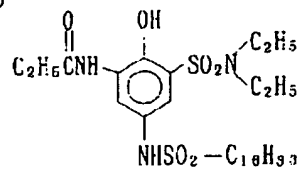
D-15



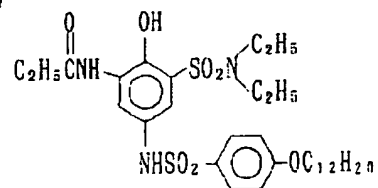
【0035】

【化14】

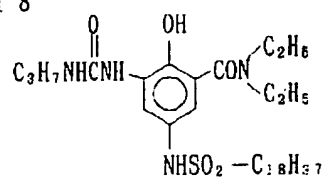
D-16



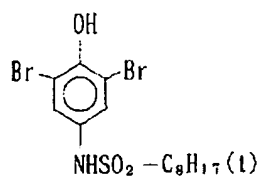
D-17



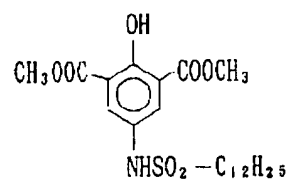
D-18



D-19



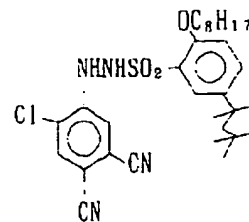
D-20



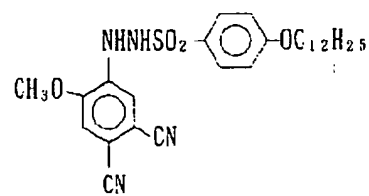
【0036】

【化15】

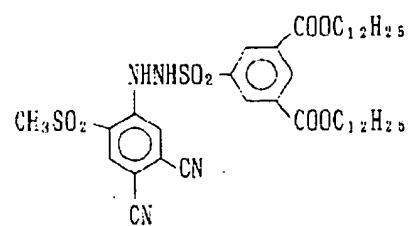
D-21



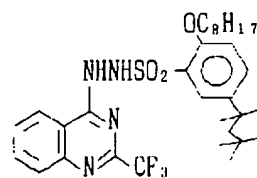
D-22



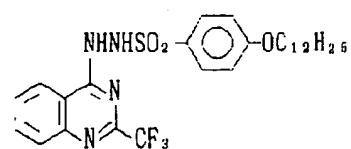
D-23



D-24



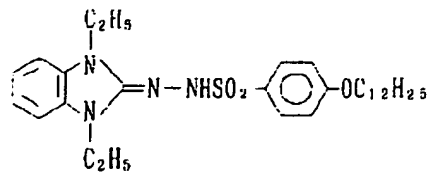
D-25



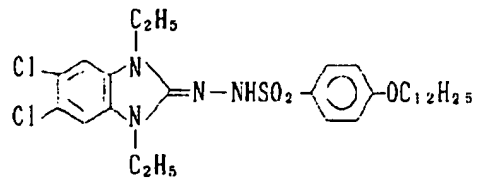
【0037】

【化16】

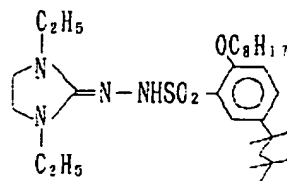
D-26



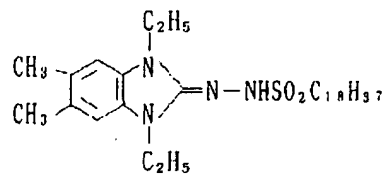
D-27



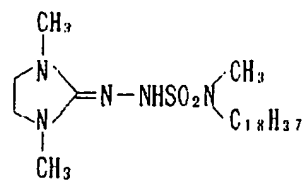
D-28



D-29



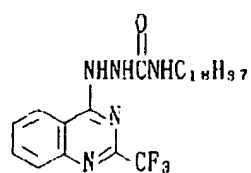
D-30



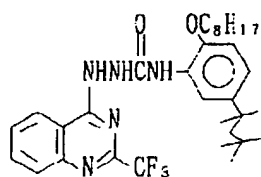
【0038】

【化17】

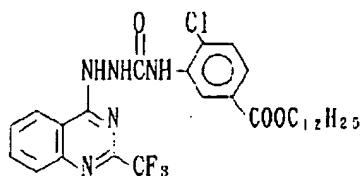
D-31



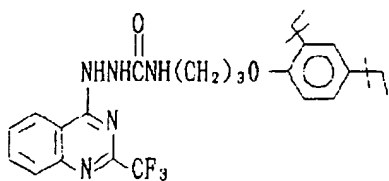
D-32



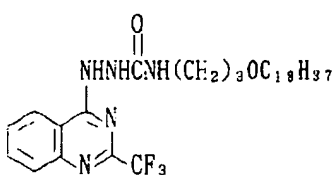
D-33



D-34



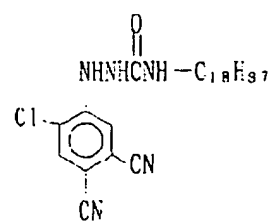
D-35



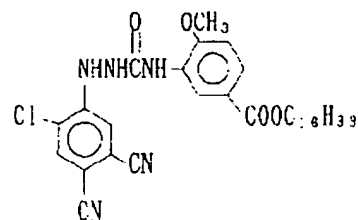
【0039】

【化18】

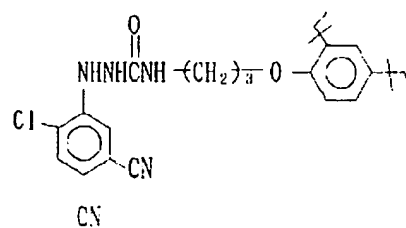
D-36



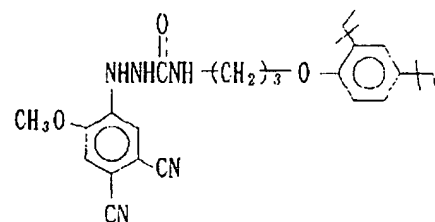
D-37



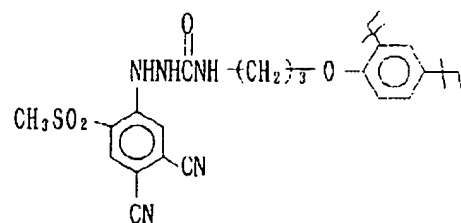
D-38



D-39



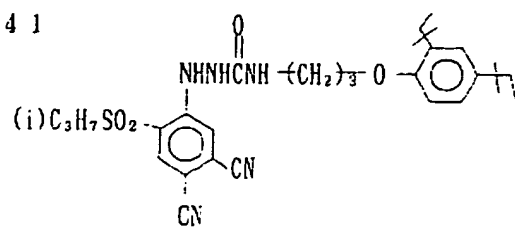
D-40



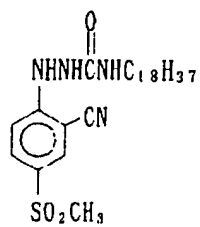
【0040】

【化19】

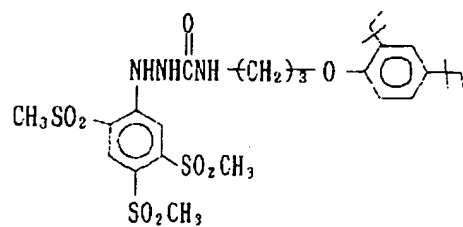
D-41



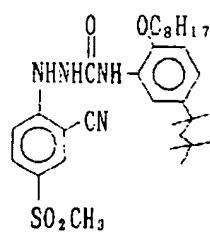
D-42



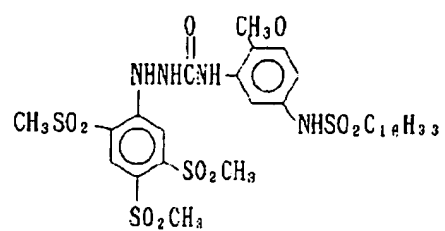
D-43



D-44



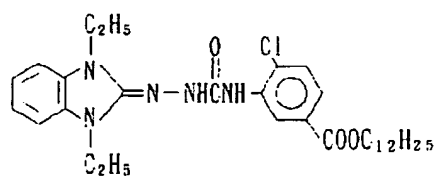
D-45



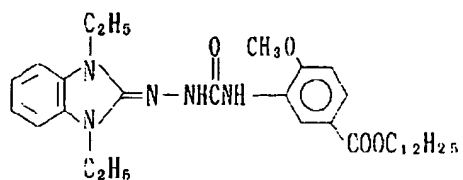
【0041】

【化20】

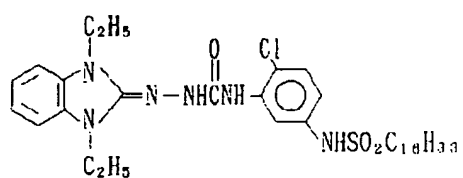
D-46



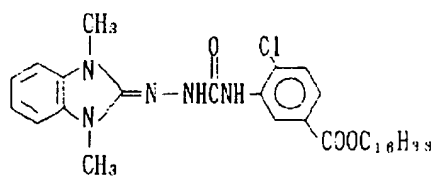
D-47



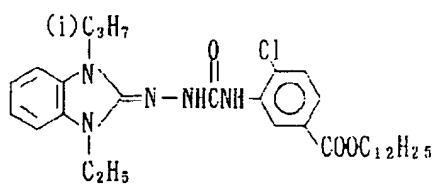
D-48



D-49



D-50

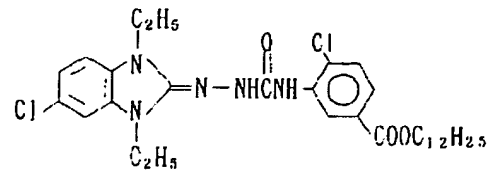


【0042】

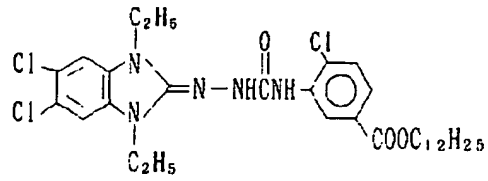
【化21】



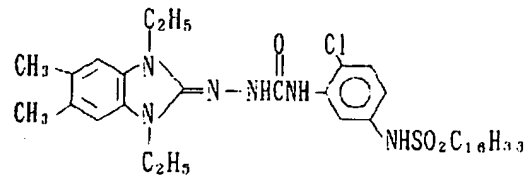
D-51



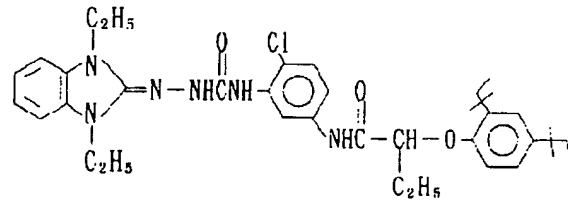
D-52



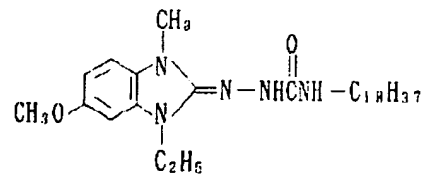
D-53



D-54



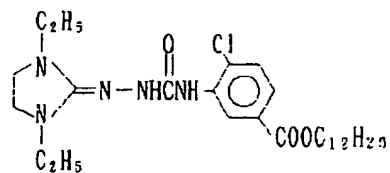
D-55



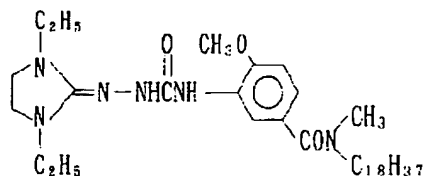
【0043】

【化22】

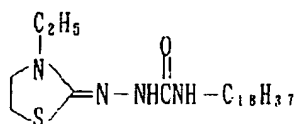
D-56



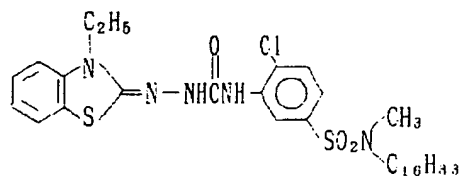
D-57



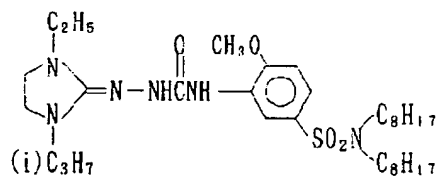
D-58



D-59



D-60

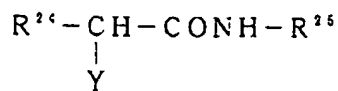


【0044】次にカプラーについて説明する。本発明におけるカプラーとは、前記の発色現像主薬の酸化体とカップリング反応し、色素を形成する化合物である。本発明に好ましく使用されるカプラーとしては、以下の一般式(6)～(17)に記載するような構造の化合物がある。これらはそれぞれ一般に活性メチレン、ピラズロン、ピラズロアゾール、フェノール、ナフトールと総称される化合物である。

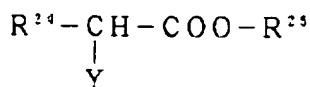
【0045】

【化23】

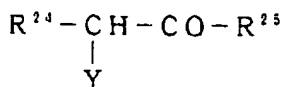
一般式 (6)



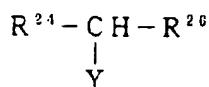
一般式 (7)



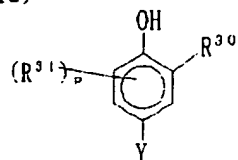
一般式 (8)



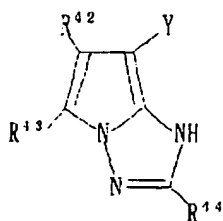
一般式 (9)



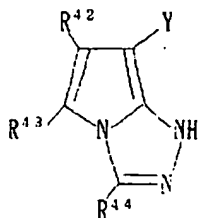
一般式 (12)



一般式 (14)



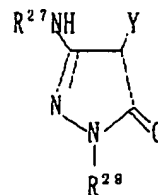
一般式 (16)



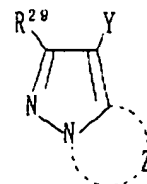
【0046】

【化24】

一般式 (10)



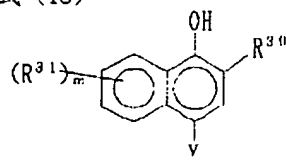
一般式 (11)



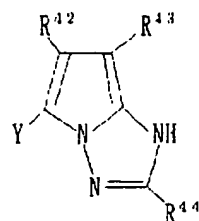
【0047】

【化25】

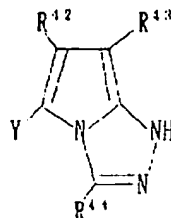
一般式 (13)



一般式 (15)



一般式 (17)



【0048】一般式 (6) ~ (9) は活性メチレン系カプラーと称されるカプラーを表し、式中、 $R^{24}$ は置換基を有しても良いアシル基、シアノ基、ニトロ基、アリー

ル基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基であ

る。

【0049】一般式(6)～(9)において、 $R^{25}$ は置換基を有しても良いアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基である。一般式(9)において、 $R^{26}$ は置換基を有してもよいアリール基またはヘテロ環基である。 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ が有してもよい置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、水酸基、スルホ基等、種々の置換基を挙げることができる。 $R^{24}$ の好ましい例としてはアシル基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0050】一般式(6)～(9)において、Yは水素原子または現像主薬酸化物とのカップリング反応により脱離可能な基である。Yの例として、2当量カブラーのアニオン性離脱基として作用する基としては、ハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-アルコキシカルボニルフェニル基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、トリルチオ基)、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ピペリジルカルバモイル基、モルホルルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ピペリジルスルファモイル基、モルホルルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルキルカルボニルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)、アリールカルボニルオキシ基(例えばベンゾイルオキシ基、トルイルオキシ基、アニシルオキシ基)、含窒素複素環基(例えばイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基)等が挙げられる。

【0051】また、4当量カブラーのカチオン性離脱基として作用する基としては、水素原子、ホルミル基、カルバモイル基、置換基を有するメチン基(置換基としては、アリール基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基等)、アシル基、スルホニル基等が挙げられる。

【0052】一般式(6)～(9)において、 $R^{24}$ と $R^{25}$ 、 $R^{24}$ と $R^{26}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0053】一般式(10)は5-ビラゾロン系マゼンタカブラーと称されるカブラーを表し、式中、 $R^{27}$ はアルキル基、アリール基、アシル基、またはカルバモイル基を表す。 $R^{28}$ はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。Yについては一般式(6)～(9)と同様である。

【0054】一般式(10)で表される5-ビラゾロン系マゼンタカブラーの中でも、 $R^{27}$ がアリール基またはアシル基、 $R^{28}$ が1個以上のハロゲン原子が置換したフェニル基のものが好ましい。

【0055】これら好ましい基について詳しく述べると、 $R^{27}$ はフェニル、2-クロロフェニル、2-メトキシフェニル、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル、2-クロロ-5-(3-オクタデセニル-1-スクシンイミド)フェニル、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドフェニルまたは2-クロロ-5-[2-(4-ヒドロキシ-3-*tert*-ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド]フェニル等のアリール基、またはアセチル、ピバロイル、テトラデカノイル、2-(2, 4-ジ-*tert*-ペンチルフェノキシ)アセチル、2-(2, 4-ジ-*tert*-ペンチルフェノキシ)ブタノイル、ベンゾイル、3-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアミド、ベンゾイル等のアシル基であり、これらの基はさらに置換基を有してもよく、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。

【0056】 $R^{28}$ は2, 4, 6-トリクロロフェニル、2, 5-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル基等の置換フェニル基が好ましい。

【0057】一般式(11)はビラゾロアゾール系カブラーと称されるカブラーを表し、式中、 $R^{29}$ は水素原子または置換基を表す。Zは窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(縮合環を含む)を有してもよい。Yについては、一般式(6)～(9)と同様である。

【0058】一般式(11)で表されるビラゾロアゾール系カブラーの中でも、発色色素の吸収特性の点で、米国特許第4, 500, 630号に記載のイミダゾ[1, 2-b]ビラゾール類、米国特許第4, 540, 654号

に記載のビラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール類、米国特許第3, 725, 067号に記載のビラゾロ〔5, 1-c〕〔1, 2, 4〕トリアゾール類が好ましく、光堅牢性の点で、これらのうちビラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール類が好ましい。

【0059】置換基 $R^{29}$ 、YおよびZで表されるアゾール環の置換基の詳細については、例えば米国特許第4, 540, 654号明細書の第2カラム第41行～第8カラム第27行に記載されている。好ましくは特開昭61-65245号に記載されているような分岐アルキル基がビラゾロトリアゾール基の2, 3または6位に直結したビラゾロアゾールカブラー、特開昭61-65245号に記載されている分子内にスルホンアミド基を含んだビラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されるアルコキシフェニルスルホンアミドパラスト基を持つビラゾロアゾールカブラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載されている6位にアルコキシ基やアリールオキシ基を持つビラゾロトリアゾールカブラー、および特開平2-201443号に記載される分子内にカルボンアミド基を持つビラゾロトリアゾールカブラーである。

【0060】一般式(12)、(13)はそれぞれフェノール系カブラー、ナフトール系カブラーと称されるカブラーであり、式中、 $R^{30}$ は水素原子または $-NHCO$  $R^{32}$ 、 $-SO_2NR^{32}R^{33}$ 、 $-NHCO_2R^{32}$ 、 $-NHCO_2R^{32}$ 、 $-NHCONR^{32}R^{33}$ 、 $-NHCO_2NR^{32}R^{33}$ から選ばれる基を表す。 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ は水素原子または置換基を表す。一般式(12)、(13)において、 $R^{31}$ は置換基を表し、1は0～2から選ばれる整数、mは0～4から選ばれる整数を表す。Yについては一般式(6)～(9)と同様である。 $R^{31} \sim R^{33}$ としては前記 $R^{24} \sim R^{26}$ の置換基として述べたものが挙げられる。

【0061】一般式(12)で表されるフェノール系カブラーの好ましい例としては、米国特許第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号等に記載の2-アルキルアミノ-5-アルキルフェノール系、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、特開昭59-166956号等に記載の2, 5-ジアシルアミノフェノール系、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号等に記載の2-フェニルウインド-5-アシルアミノフェノール系等を挙げることができる。

【0062】一般式(13)で表されるナフトールカブラーの好ましい例としては、米国特許第2, 474, 29

3号、同第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号等に記載の2-カルバモイル-1-ナフトール系および米国特許4, 690, 889号等に記載の2-カルバモイル-5-アミド-1-ナフトール系等を挙げることができる。

【0063】一般式(14)～(17)はビロロトリアゾールと称されるカブラーであり、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ は水素原子または置換基を表す。Yについては一般式(6)～(9)と同様である。 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ の置換基としては、前記 $R^{24} \sim R^{26}$ の置換基として述べたものが挙げられる。一般式(14)～(17)で表されるビロロトリアゾール系カブラーの好ましい例としては、欧州特許第488, 248A1号、同第491, 197A1号、同第545, 300号に記載の、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ の少なくとも一方が電子吸引基であるカブラーが挙げられる。

【0064】その他、縮環フェノール、イミダゾール、ピロール、3-ヒドロキシピリジン、活性メチン、5, 5-縮環複素環、5, 6-縮環複素環といった構造を有するカブラーが使用できる。

【0065】縮環フェノール系カブラーとしては、米国特許第4, 327, 173号、同第4, 564, 586号、同第4, 904, 575号等に記載のカブラーが使用できる。

【0066】イミダゾール系カブラーとしては、米国特許第4, 818, 672号、同第5, 051, 347号等に記載のカブラーが使用できる。

【0067】ピロール系カブラーとしては特開平4-188137号、同4-190347号等に記載のカブラーが使用できる。

【0068】3-ヒドロキシピリジン系カブラーとしては特開平1-315736号等に記載のカブラーが使用できる。

【0069】活性メチン系カブラーとしては米国特許第5, 104, 783号、同第5, 162, 196号等に記載のカブラーが使用できる。

【0070】5, 5-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第5, 164, 289号に記載のビロロビラゾール系カブラー、特開平4-174429号に記載のピロロイミダゾール系カブラー等が使用できる。

【0071】5, 6-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第4, 950, 585号に記載のビラゾロピリジン系カブラー、特開平4-204730号に記載のビロロトリアジン系カブラー、欧州特許第556, 700号に記載のカブラー等が使用できる。

【0072】本発明には前述のカブラー以外に、西独特許第3, 819, 051A号、同第3, 823, 049号、米国特許第4, 840, 883号、同第5, 024, 930号、同第5, 051, 347号、同第4, 481, 268号、欧州特許第304, 856A2号、同

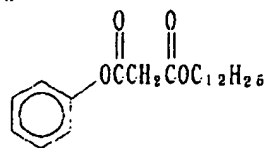
号、同4-194847号、同4-204532号、同4-204731号、同4-204732号等に記載されているカプラーも使用できる。

【0073】本発明に使用できるカプラーの具体例を以下に示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるわけではない。

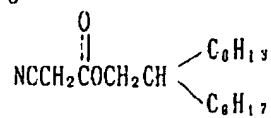
【化26】

【化27】

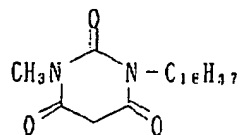
C-8



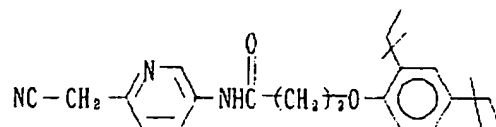
C-9



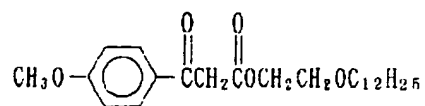
C-10



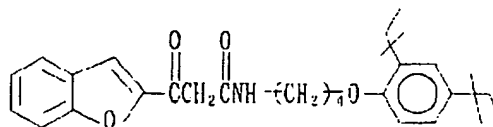
C-11



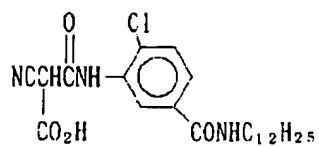
C-12



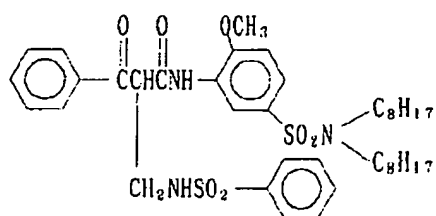
C-13



C-14



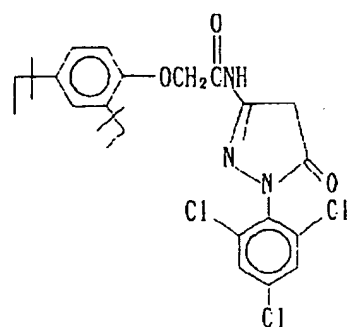
C-15



【0076】

【化28】

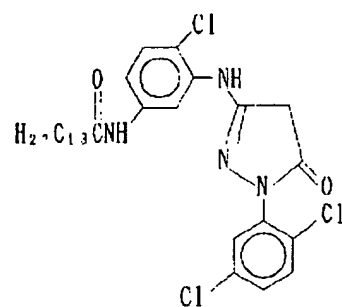
C-16



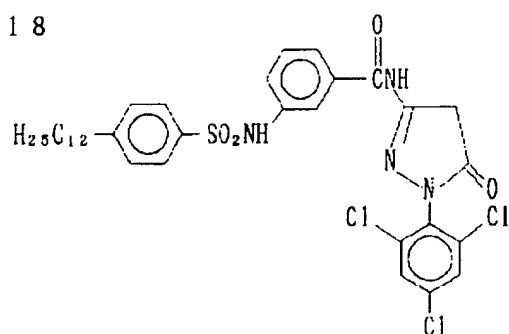
【0077】

【化29】

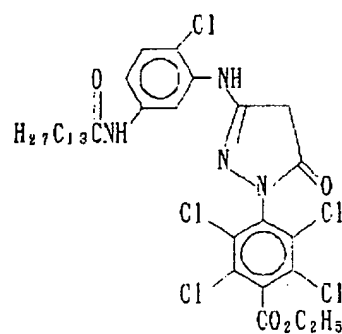
C-17



C-18

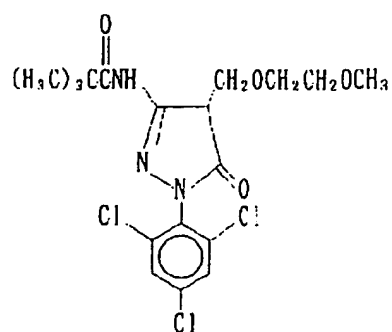


C-19

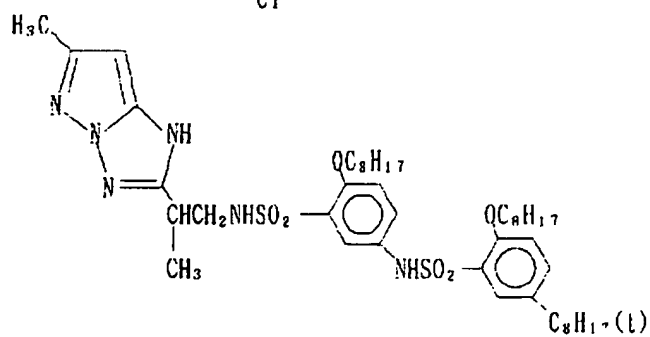




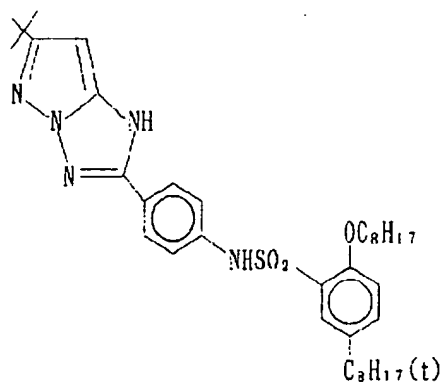
C-20



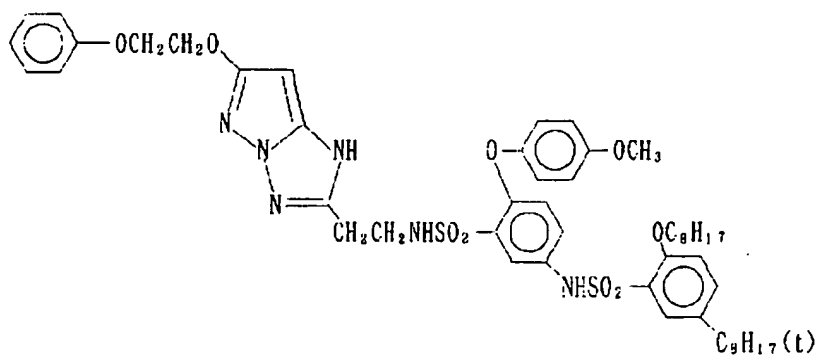
C-21



C-22



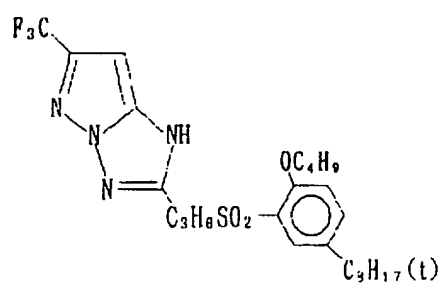
C-23



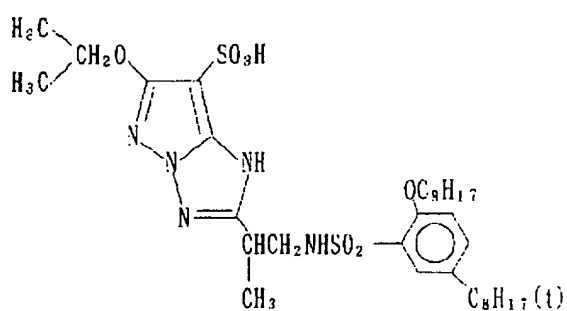
【0078】

【化30】

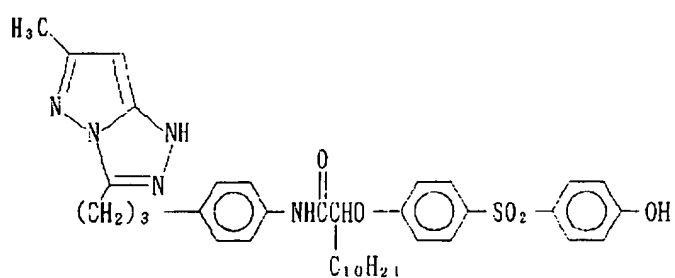
C-24



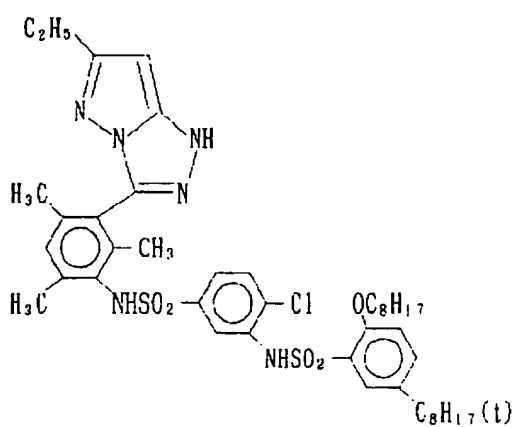
C-25



C-26



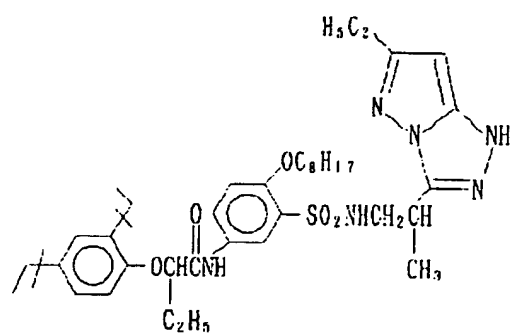
C-27



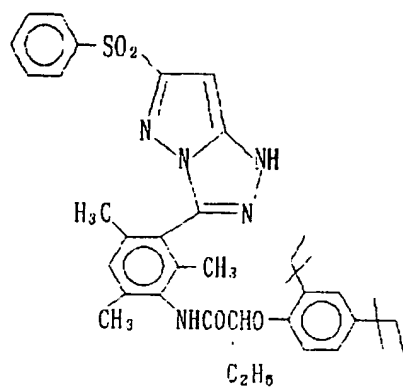
【0079】

【化31】

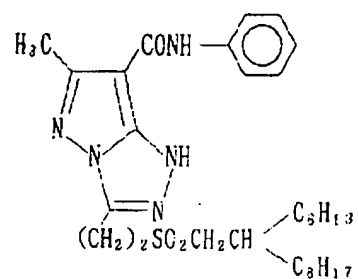
C - 2 8



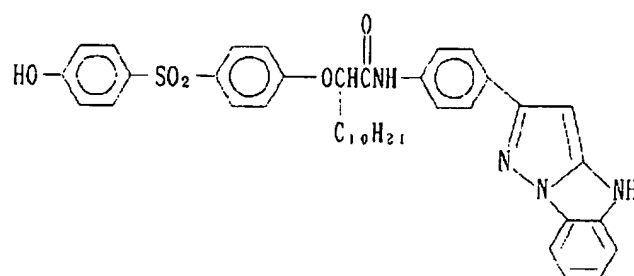
C - 2 9



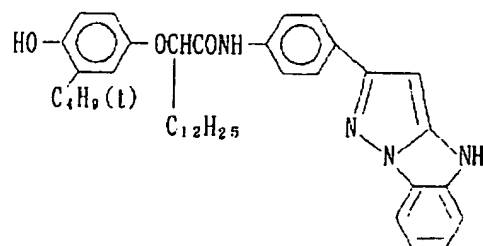
C - 3 0



C - 3 1



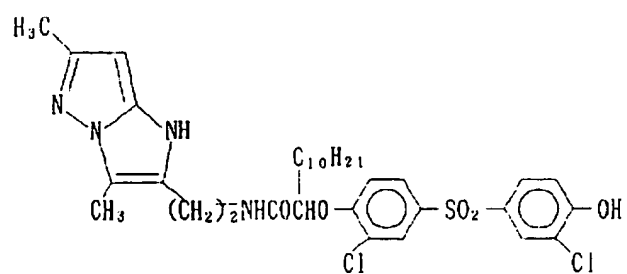
C - 3 2



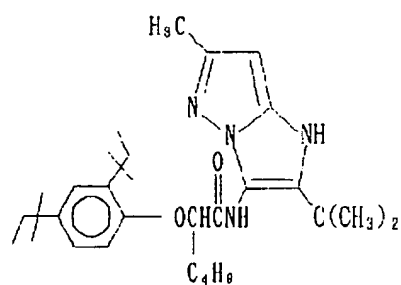
[0080]

【化32】

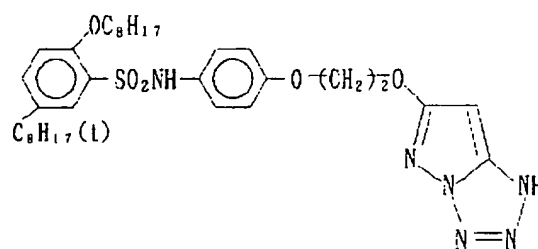
C-33



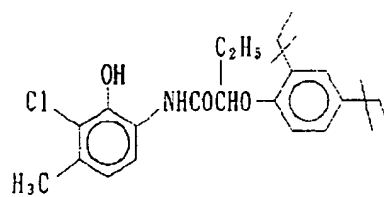
C-34



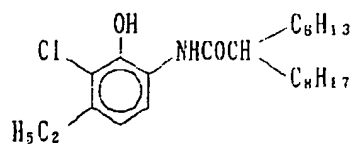
C-35



C-36



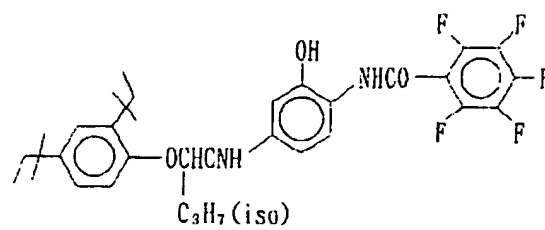
C-37



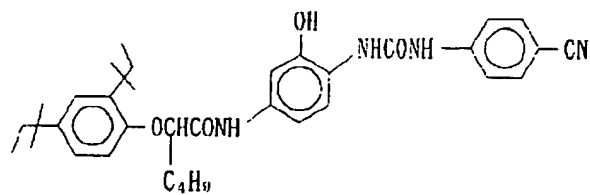
【0081】

【化33】

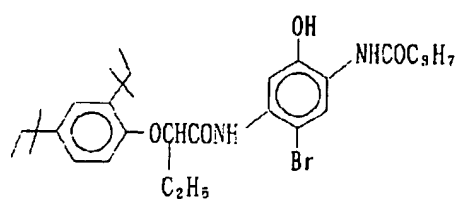
C-38



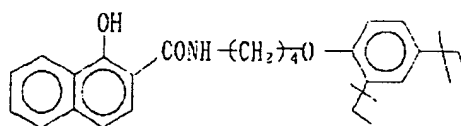
C-39



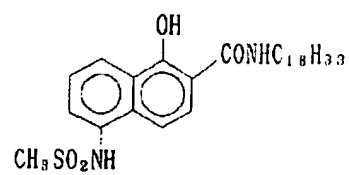
C-40



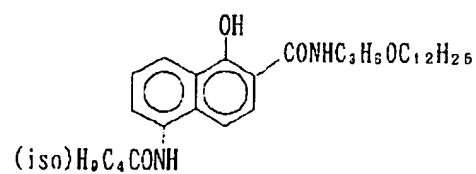
C-41



C-42



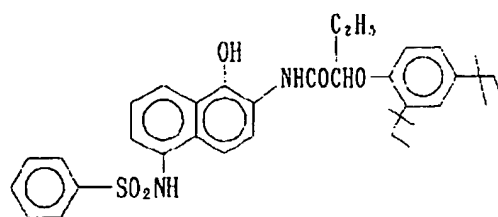
C-43



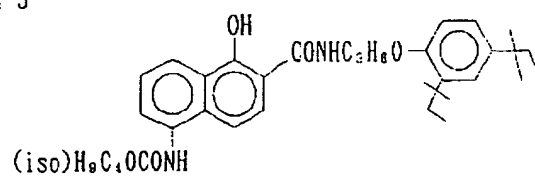
【0082】

【化34】

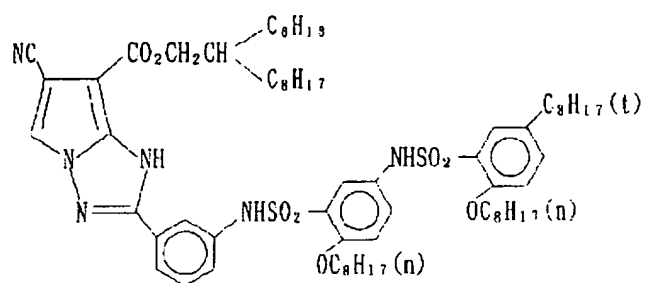
C-44



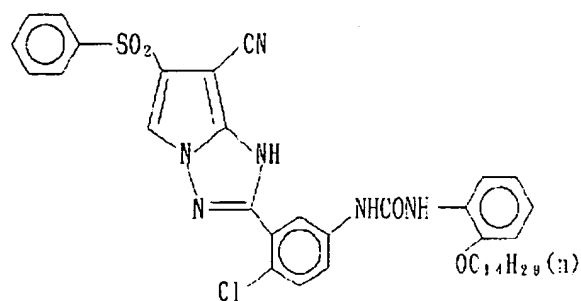
C-45



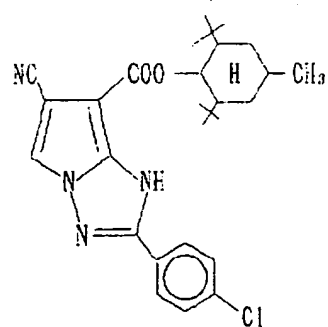
C-46



C-47



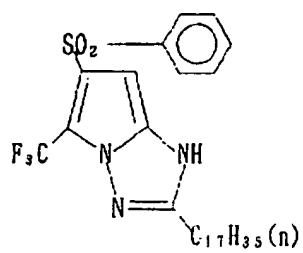
C-48



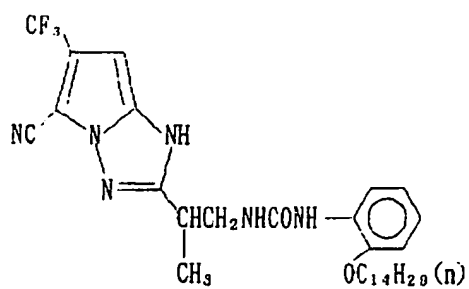
【0083】

【化35】

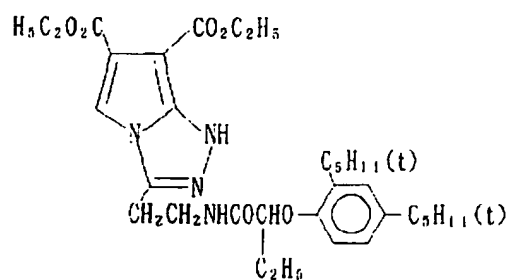
C-49



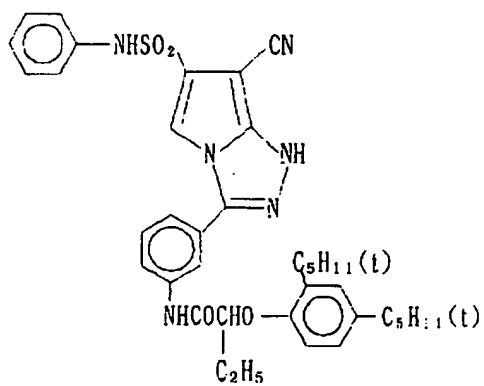
C-50



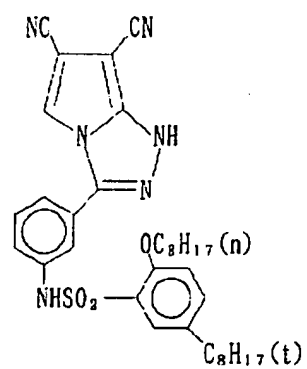
C-51



C-52



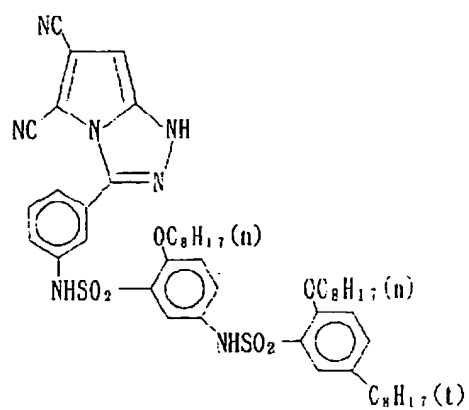
C-53



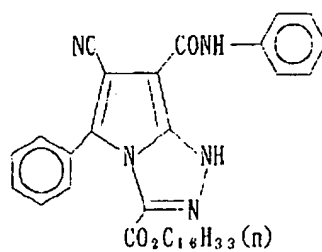
【0084】

【化36】

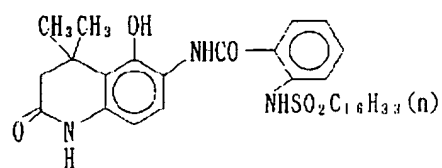
C-54



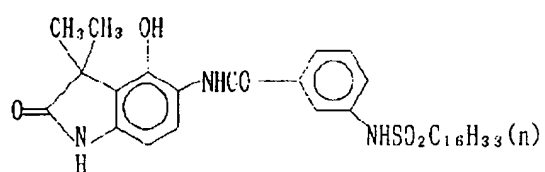
C-55



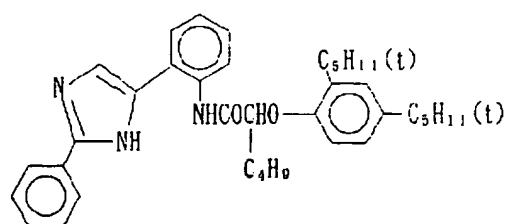
C-56



C-57



C-58

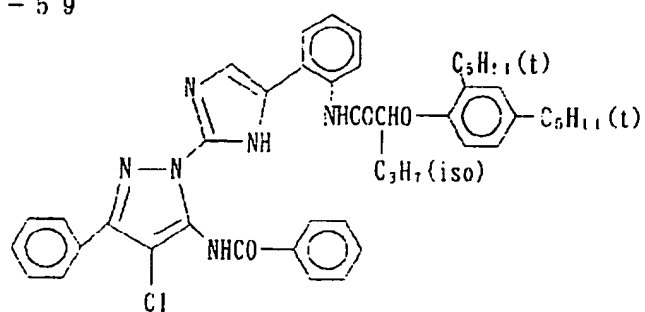


【0085】

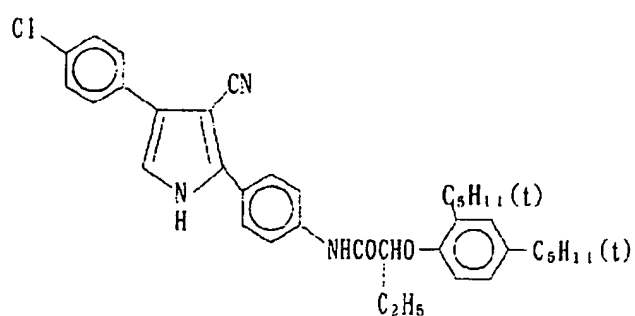
【化37】



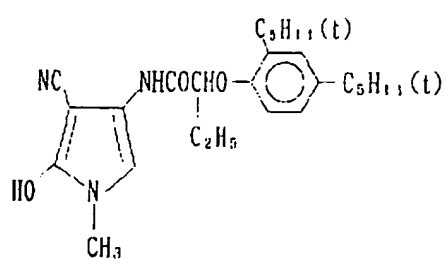
C-59



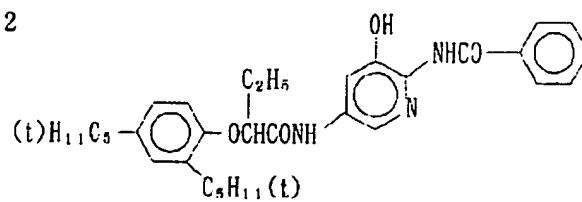
C-60



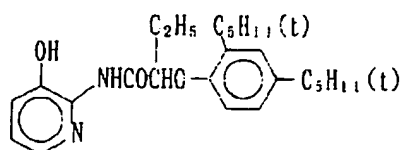
C-61



C-62



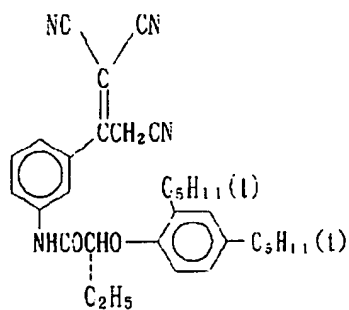
C-63



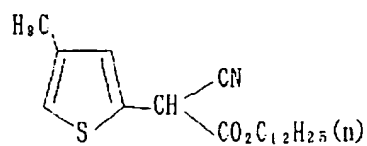
【0086】

【化38】

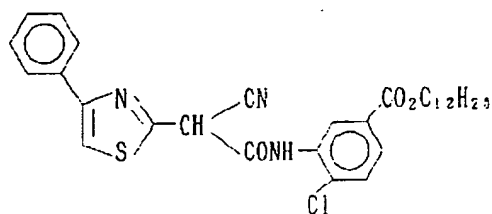
C-64



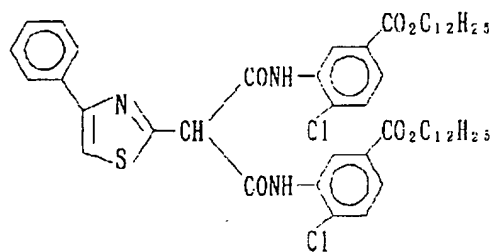
C-65



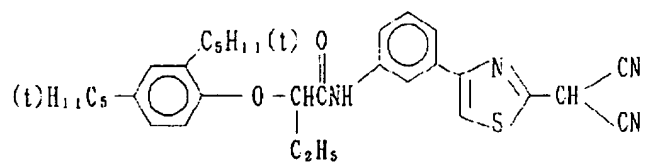
C-66



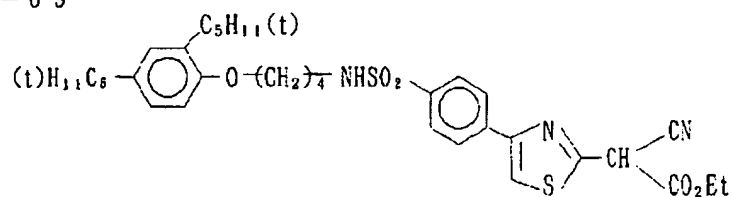
C-67



C-68



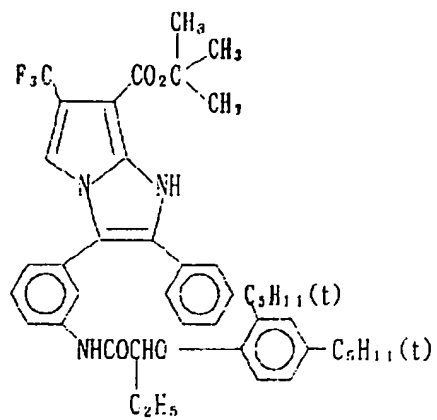
C-69



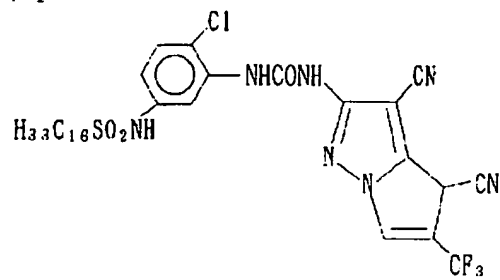
【0087】

【化39】

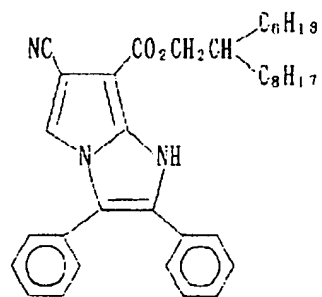
C-70



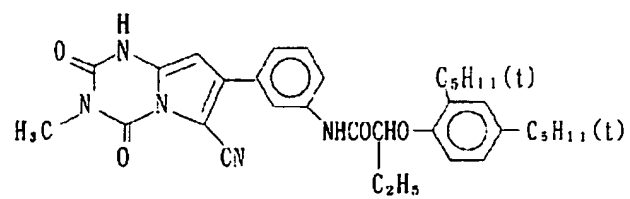
C-71



C-72



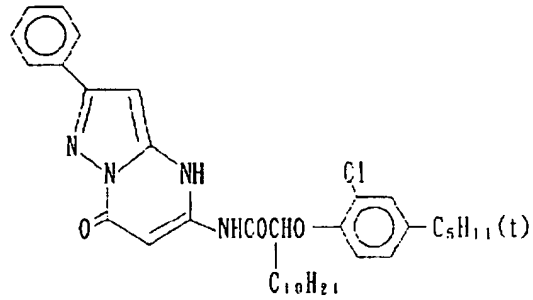
C-73



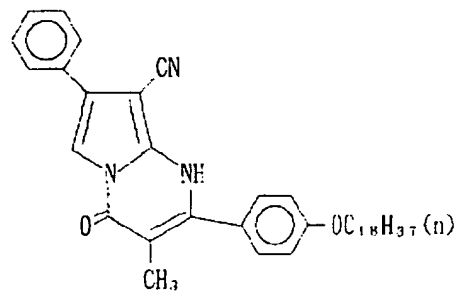
【0088】

【化40】

C-74



C-75

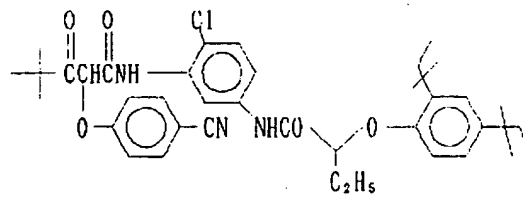


【0089】

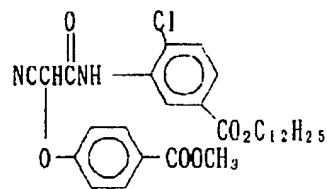
【化41】

2等量カプラーの具体例

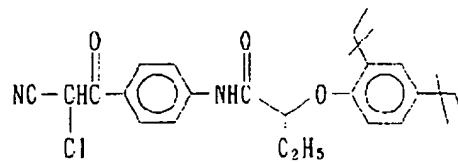
C-76



C-77



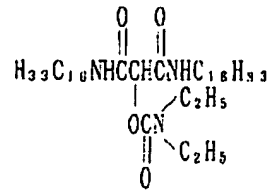
C-78



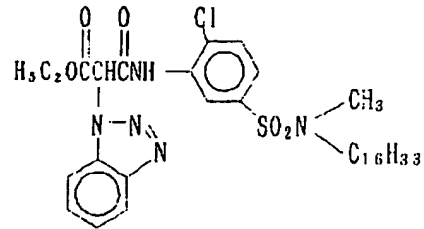
【0090】

【化42】

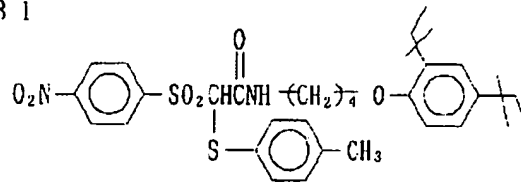
C-79



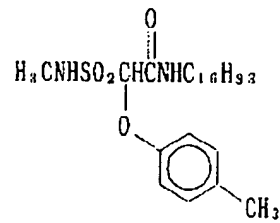
C-80



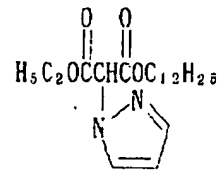
C-81



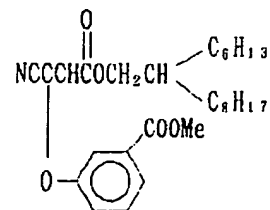
C-82



C-83



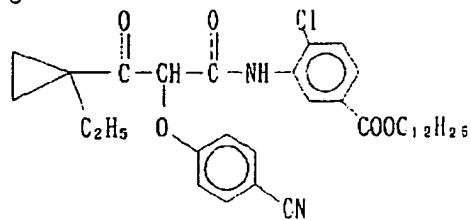
C-84



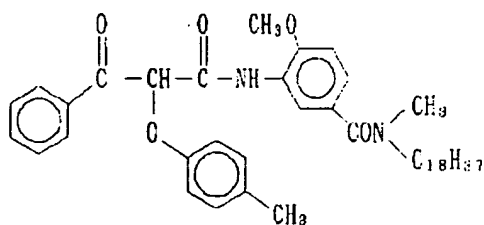
【0091】

【化43】

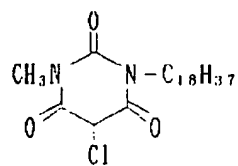
C-85



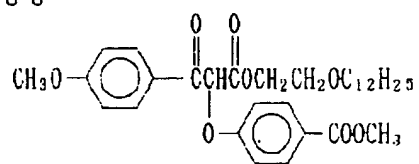
C-86



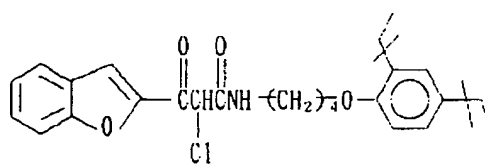
C-87



C-88



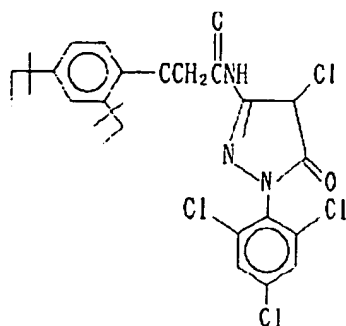
C-89



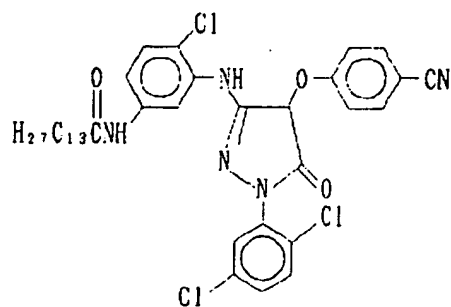
【0092】

【化44】

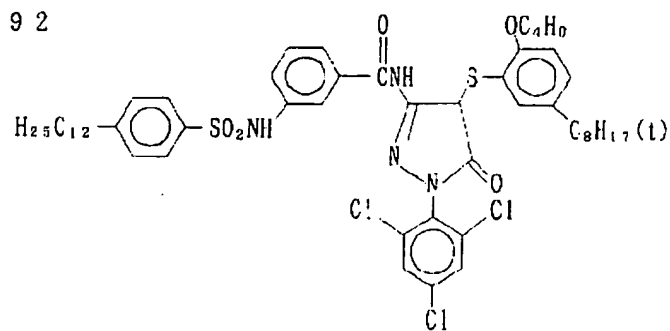
C-90



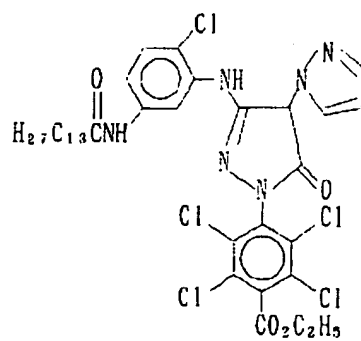
C-91



C-92



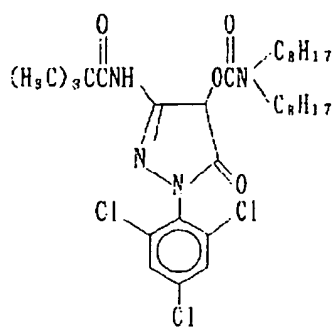
C-93



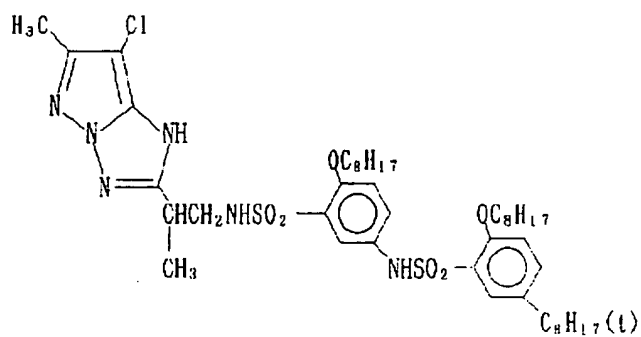
【0093】

【化45】

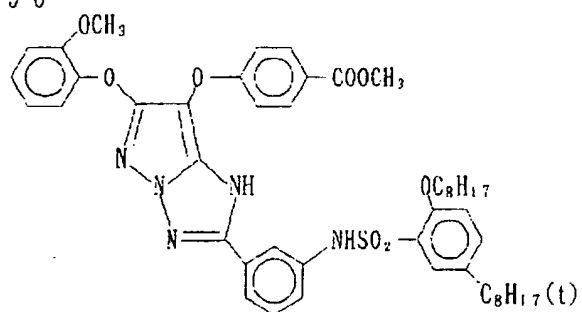
C-94



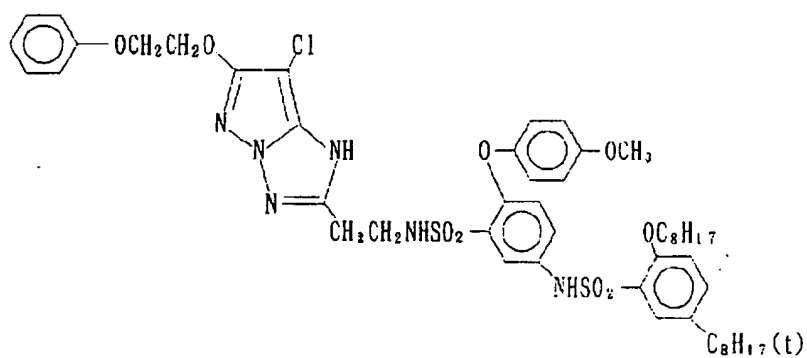
C-95



C-96



C-97

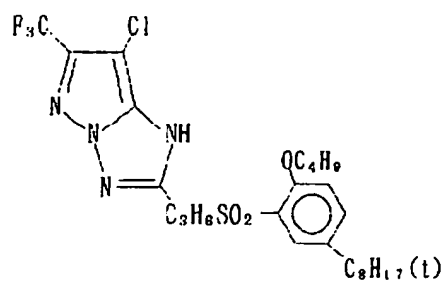


【0094】

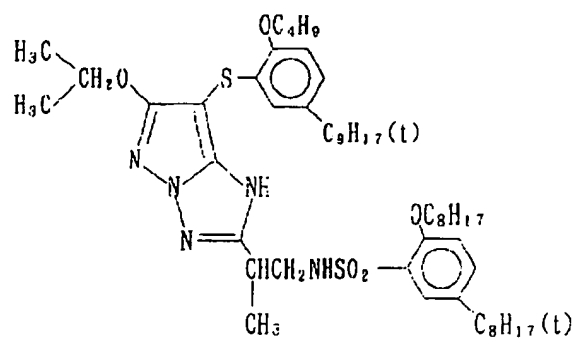
【化46】



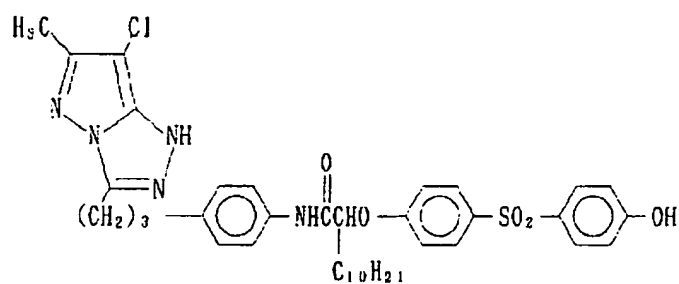
C-98



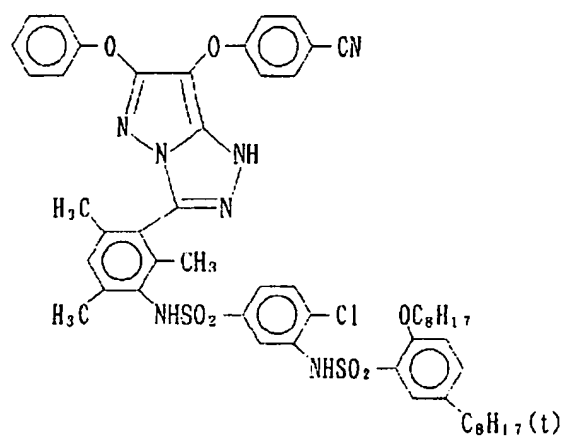
C-99



C-100



C-101



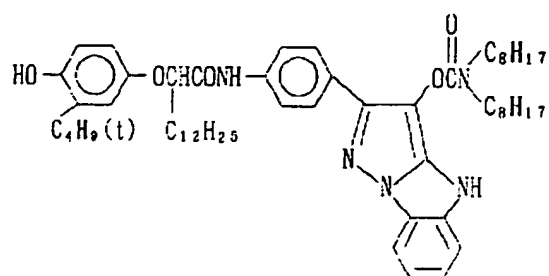
{0095}

【化47】

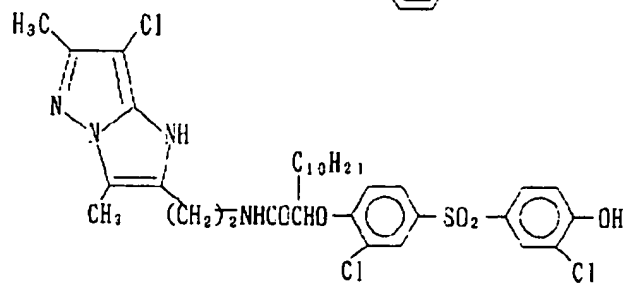
CC(C)(C)c1ccc(cc1)OC(=O)NC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)C(=O)NCC(C)C4=C5C6=CC=CC=C6N(C)C5=C(C)N4CCC1=CC=C(C=C1)C(=O)NC2=C(C)C(C)=C(C2)c3nc4c(ncn4C5=CC=CC=C5S(=O)(=O)C6=CC=CC=C6)C(=C3)ClCCCCCc1ccc(cc1)Oc2nc3c(ncn3C)C(C)C2c4ccc(cc4)S(=O)(=O)c5ccc(OC)cc5Oc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)Nc3ccc(cc3)c4c(Cl)c[nH]5c4c6ccccc6n5

【化 4 8】

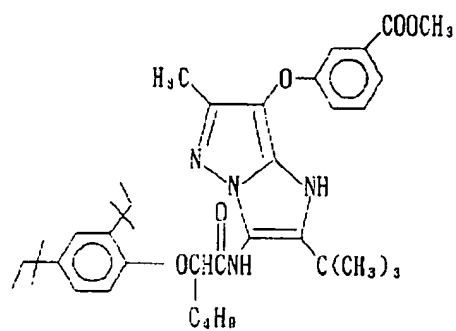
C-106



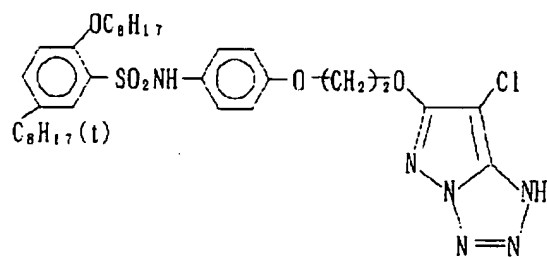
C-107



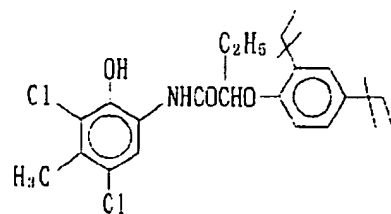
C-108



C-109



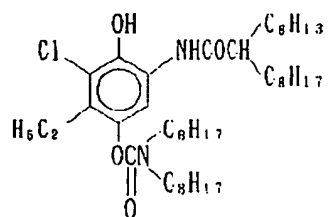
C-110



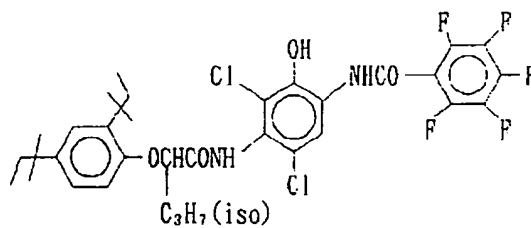
【0097】

【化49】

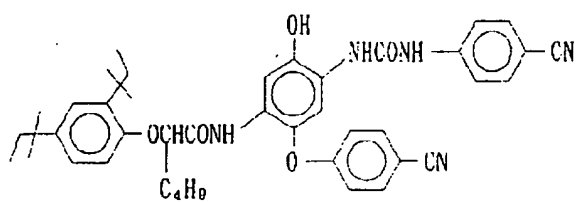
C-111



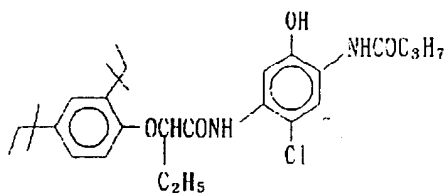
C-112



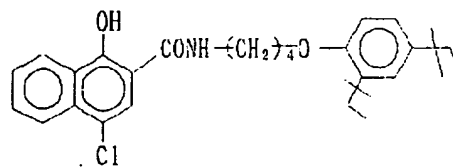
C-113



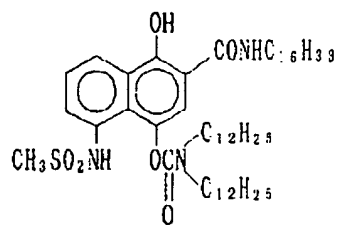
C-114



C-115



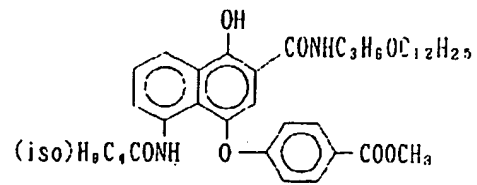
C-116



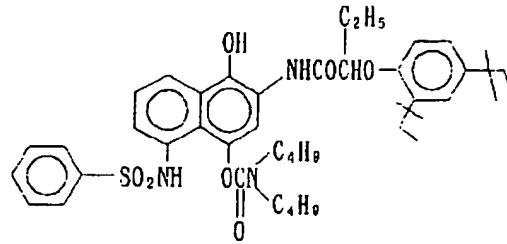
【0098】

【化50】

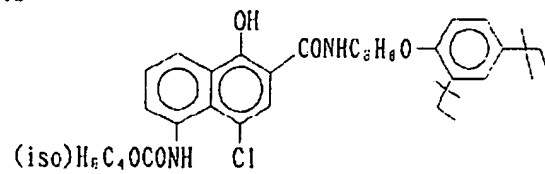
C-117



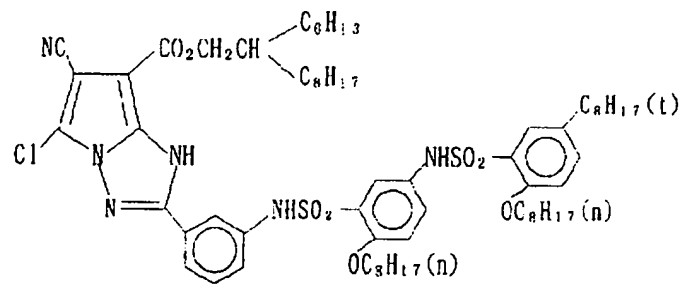
C-118



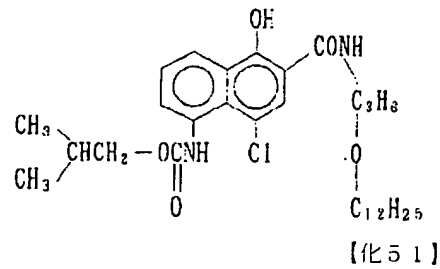
C-119



C-120



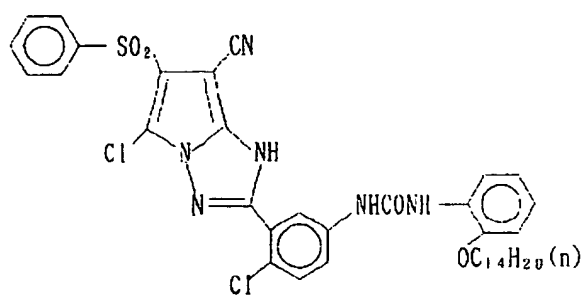
C-121



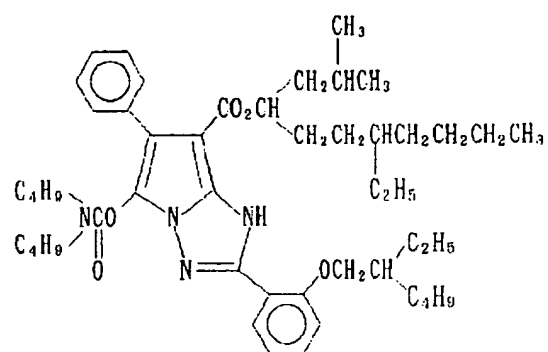
【0099】

【化51】

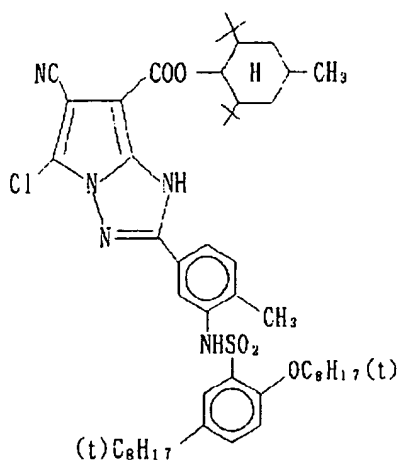
C-122



C-123



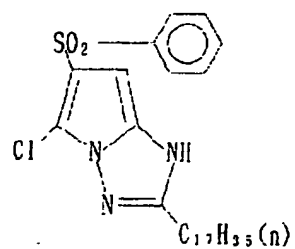
C-124



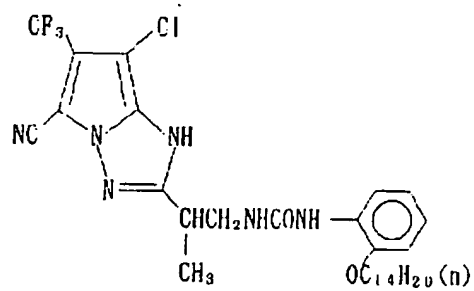
【0100】

【化52】

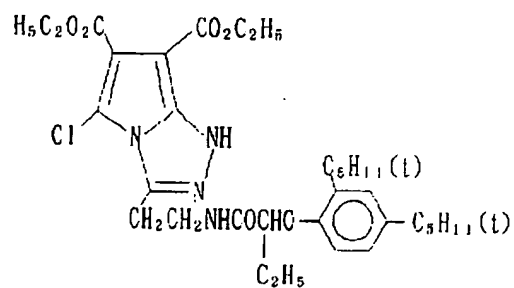
C-125



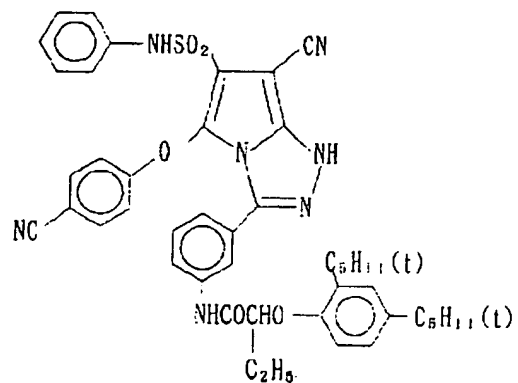
C-126



C-127



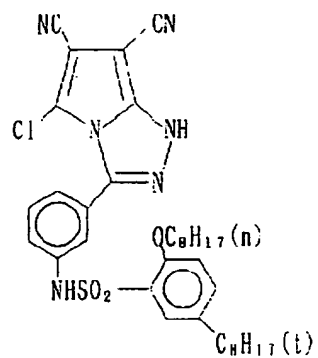
C-128



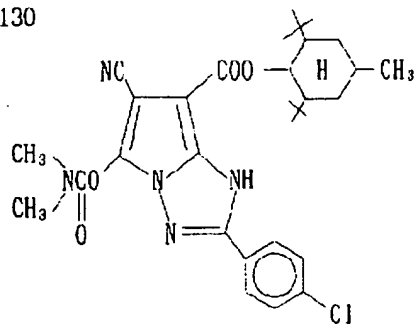
【0101】

【化53】

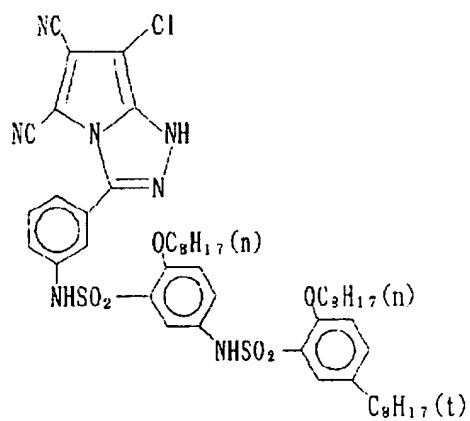
C-129



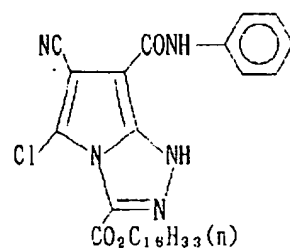
C-130



C-131



C-132

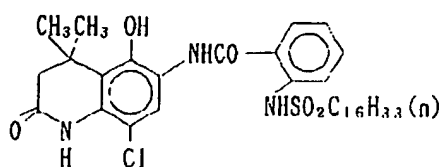


【0102】

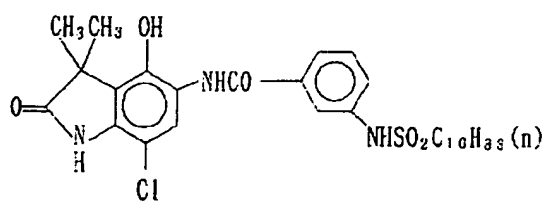
【化54】



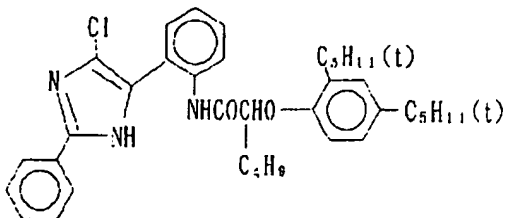
C-133



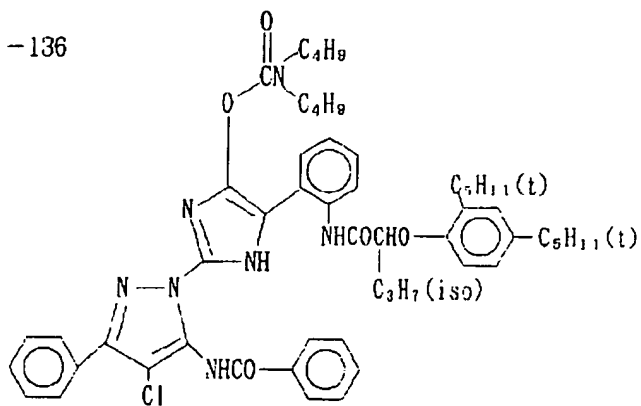
C-134



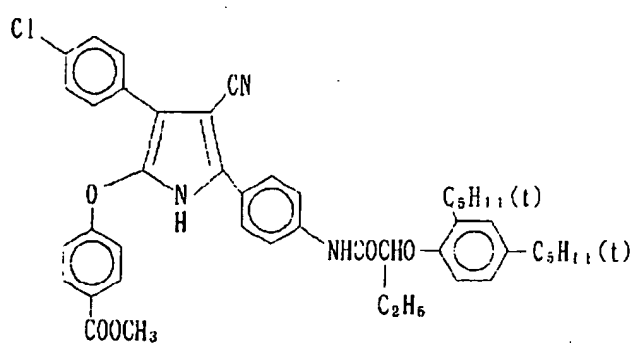
C-135



C-136



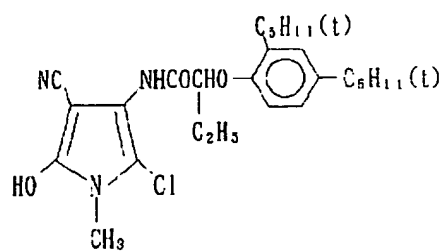
C-137



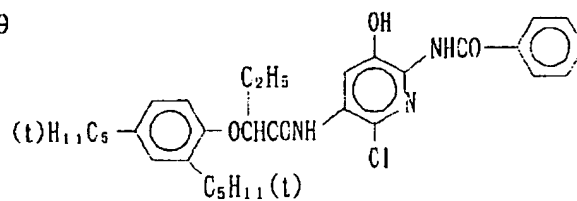
【0103】

【化55】

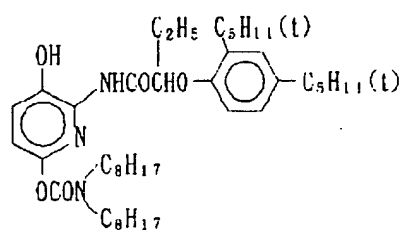
C-138



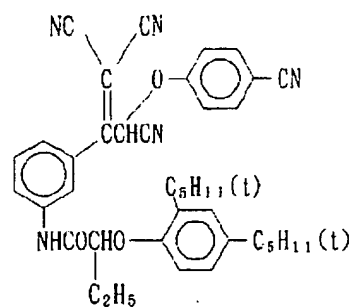
C-139



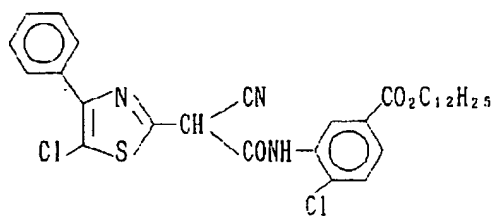
C-140



C-141



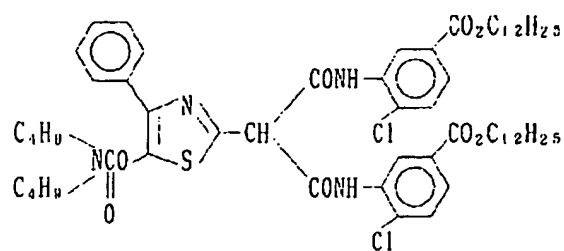
C-142



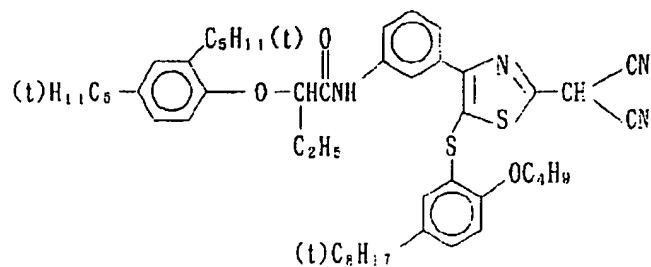
【0104】

【化56】

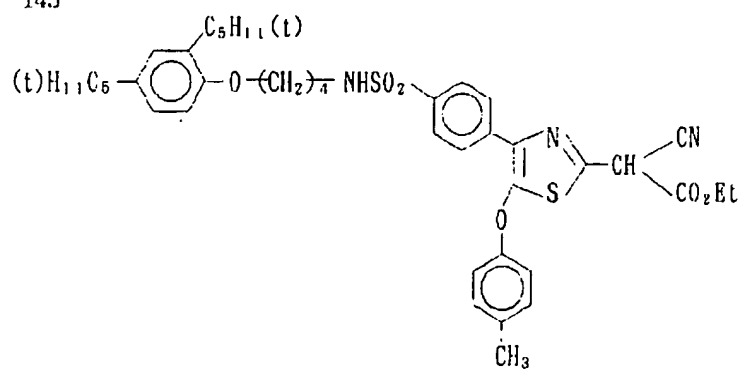
C-143



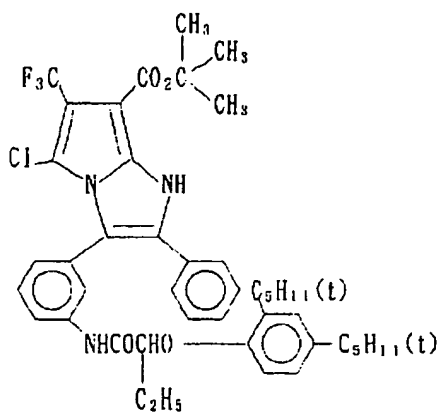
C-144



C-145



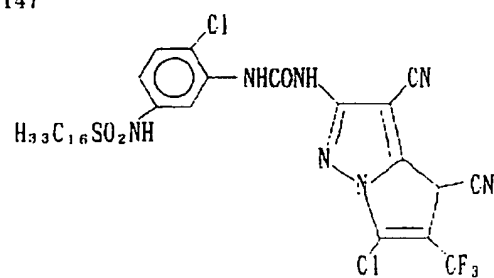
C-146



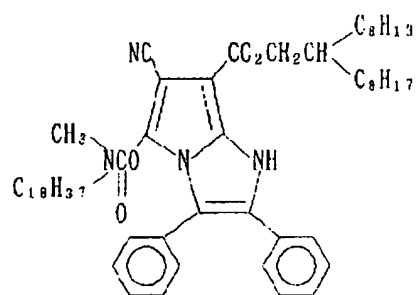
{ 0 1 0 5 }

【化 5 7】

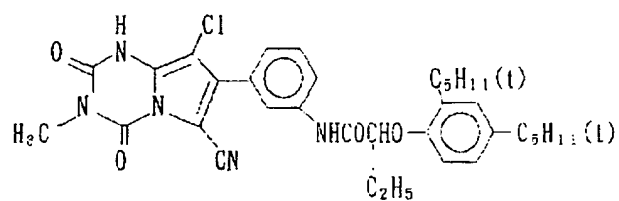
C-147



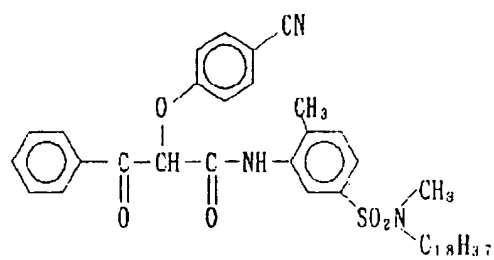
C-148



C-149



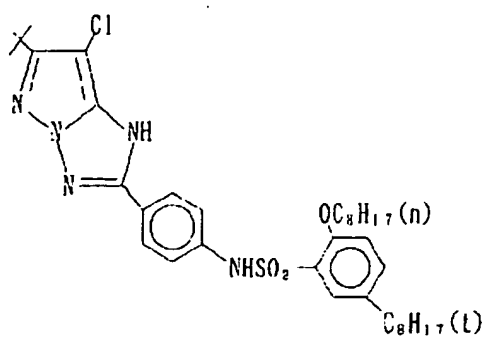
C-150



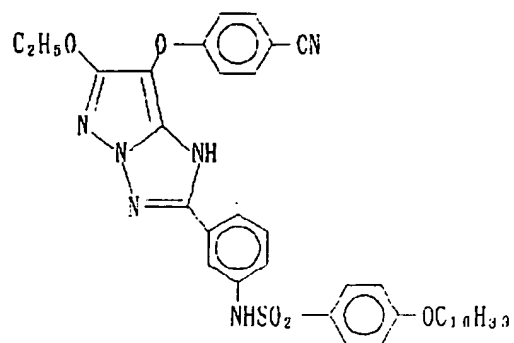
【0106】

【化58】

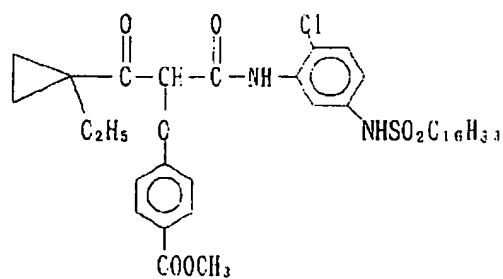
C-151



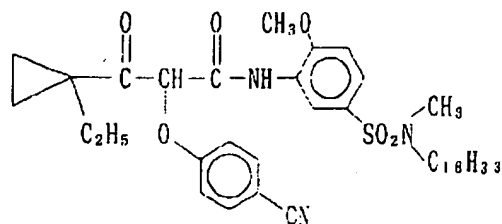
C-152



C-153



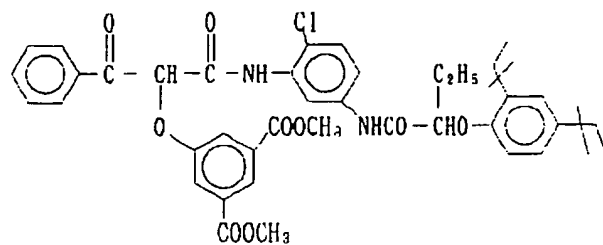
C-154



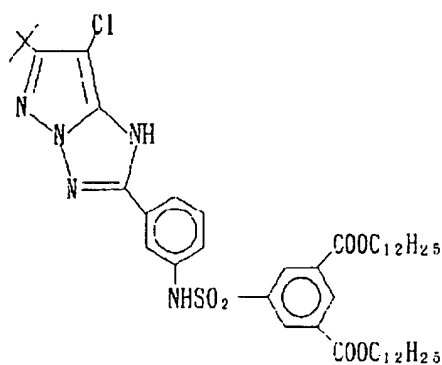
[0107]

[化59]

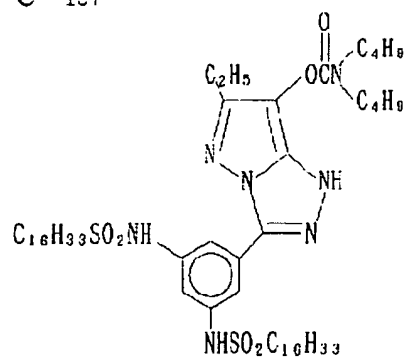
C-155



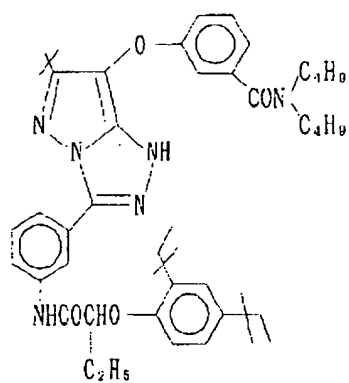
C-156



C-157



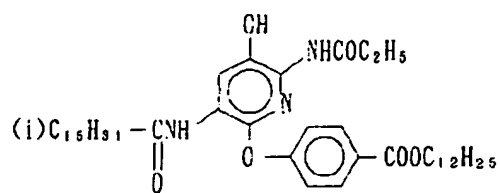
C-158



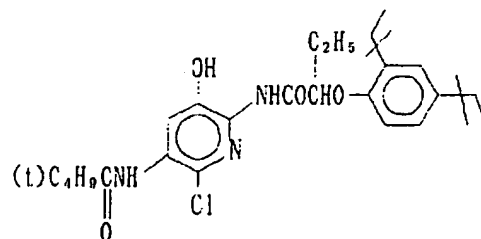
【0108】

【化60】

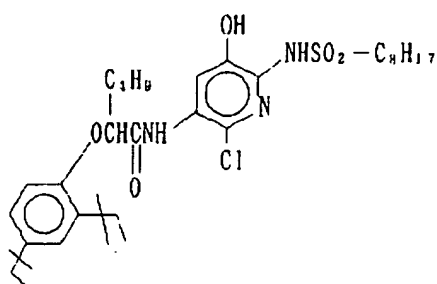
C-159



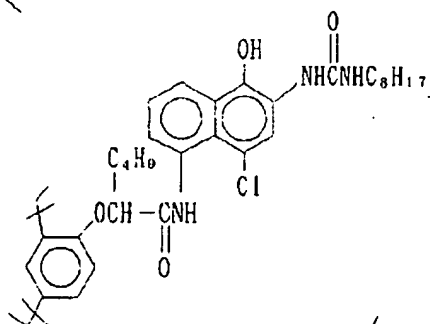
C-160



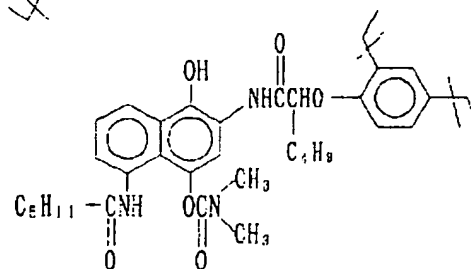
C-161



C-162



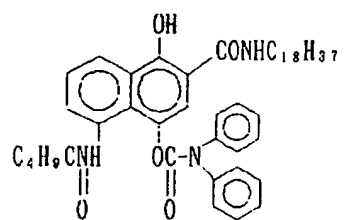
C-163



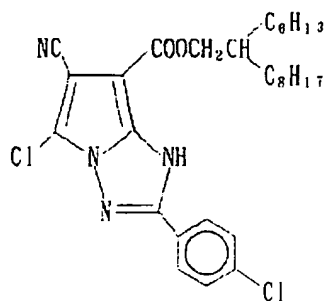
【0109】

【化61】

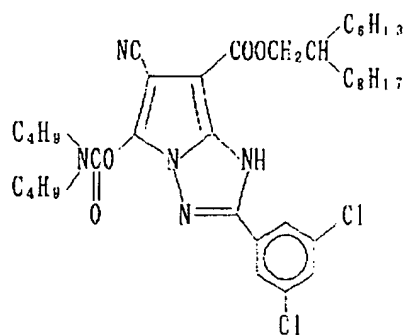
C-164



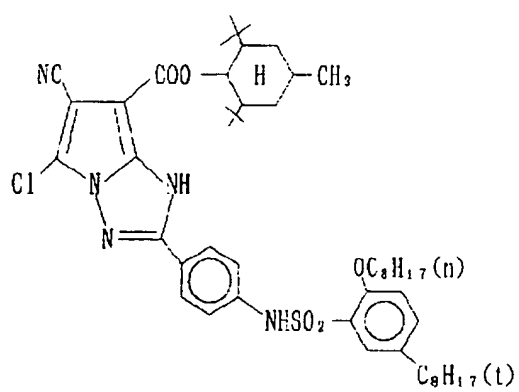
C-165



C-166



C-167

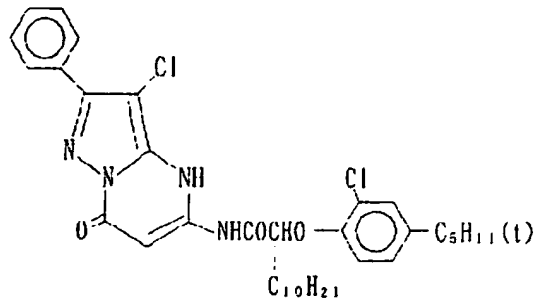


【0110】

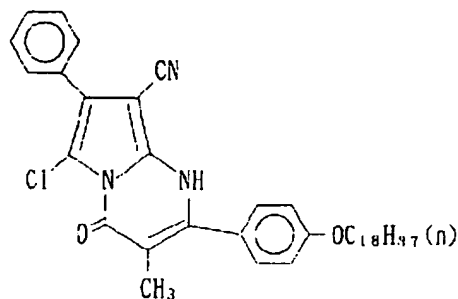
【化62】



C-168



C-169



【0111】また、以下のような機能性カプラーを含有しても良い。発色色素の不要な吸収を補正するためのカプラーとして、EP456, 257A1号に記載のイエローカラードシアンカプラー、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカプラー、US4, 833, 069号に記載のマゼンタカラードシアンカプラー、US4, 837, 136号の(2)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36-45頁の例示化合物)。現像主薬酸化物と反応して写真的に有用な化合物残査を放出する化合物(カプラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP378, 236A1号の11頁に記載の式(I)～(IV)で表わされる化合物、EP436, 938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、特願平4-134523号の式(I)で表わされる化合物、EP440, 195A2の5, 6頁に記載の式(I)(II)(III)で表わされる化合物、特願平4-325564号の請求項1の式(I)で表わされる化合物-リガンド放出化合物、US4, 555, 478号のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物。

【0112】カプラー、発色現像主薬などの疎水性添加剤は米国特許第2, 322, 027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4, 555, 470号、同4, 536, 466号、同4, 536, 467号、同4, 587, 206号、同4, 555, 476号、同4, 599, 296号、特公平3-62, 256号など

に記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またこれら色素供与性カプラー、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39, 853号、特開昭51-59, 943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30, 242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1, 932, 299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0113】本発明に用いる感光部材は、分光感度及び発色色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を含む。それぞれの感光層は、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層に分けられていても良い。また、上記3種の感光層は好ましくは青色光、緑色光、及び赤色光のいずれかに感光する層である。この配列順は、一般的には支持体側から順に赤

色感光性層、緑色感光性層、青色感光性層の順である。ただし、目的に応じ、これとは別の配列をとつても良い。例えば特開平7-152129号の162欄に記載されているような配列でも良い。本発明においては、ハロゲン化銀と色素供与性カプラー及び発色現像主薬は同一層に含まれていても良いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば発色現像主薬を含む層とハロゲン化銀を含む層とを別層にすると感材の生保存性の向上がはかれる。各層の分光感度及びカプラーの色相の関係は任意であるが、赤色感光性層にシアンカプラー、緑色感光性層にマゼンタカプラー、青色感光性層にイエローカプラーを用いると、従来のカラーペーパー等に直接投影露光できる。感光部材には、上記のハロゲン化銀乳剤層の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層などの各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167,838号、特開昭61-20,943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120,553号、同5-34,884号、同2-64,634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同5,139,919号、特開平2-235,044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249,245号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。

【0114】黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いる事の出来る染料としては、現像時に消色あるいは除去され、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色あるいは除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感光部材から処理部材に転写しても良いし、現像時に反応して無色の化合物に変わっても良い。

【0115】具体的には、欧州特許出願EP549,489A号記載の染料や、特開平7-152129号のExF2-6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくことも出来る。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものをを用いることが出来、US4,500,626号第58-59欄や、特開昭61-88256号32-41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を上げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物と還元剤を用い、現像時のアルカリで可働性色

素を放出させ、処理部材に転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4,559,290号、同4,783,396号、欧州特許第220,746A2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特願平6-259805号の段落番号0080-0081に記載されている。

【0116】消色するロイコ染料などを用いることもでき、具体的には特開平1-150,132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱あるいはアルカリ剤と反応して消色する。ロイコ色素は、公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁（化成品工業協会）、「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）、R.Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem」56、199頁（1971）、「染料と薬品」19、230頁（化成品工業協会、1974）、「色材」62、288頁（1989）、「染色工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒド樹脂の他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノールサリチル酸-ホルムアルデヒド樹脂の金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有用であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顕色剤のうち、油性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3,864,146号、同4,046,941号各明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0117】本発明の感光部材の塗布層は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4,678,739号第41欄、同4,791,042号、特開昭59-116,655号、同62-245,261号、同61-18,942号、特開平4-218,044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N,N'-エチンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234,157号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001-1g、好ましくは0.005-0.5gが用いられる。

【0118】感光部材には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのプレカーサーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5,089,378号、同4,500,627号、同4,614,702号、特開昭64-13,564号(7)-(9)頁、(57)-(71)頁および(81)-(97)頁、米国特許第4,775,610号、

同4, 626, 500号、同4, 983, 494号、特開昭62-174, 747号、同62-239, 148号、特開平1-150, 135号、同2-110, 557号、同2-178, 650号、RD17, 643号(1978年)(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、さらに $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく用いられる。

【0119】感光部材には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の136~138頁、特開昭62-173, 463号、同62-183, 457号等に記載されている。感光部材には、スベリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0120】感光部材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0121】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ0.001~1.0 $\mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, C など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有

量としては $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0122】感光部材または後述する処理部材の構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点の高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0123】本発明の感光部材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又、マット性を高めるために0.8 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えばポリメチルメタクリレート(0.2 $\mu\text{m}$ )、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、0.3 $\mu\text{m}$ )、ポリスチレン粒子(0.25 $\mu\text{m}$ )、コロイダルシリカ(0.03 $\mu\text{m}$ )が挙げられる。具体的には、特開昭61-88256号(29)頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0124】本発明において感光部材の支持体としては、透明かつ処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチンテラフタレート、ポリエチンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。この他に、特開昭62-253, 159号(29)~(31)頁、特開平1-161, 236号(14)~(17)頁、特開昭63-316, 848号、特

開平2-22, 651号、同3-56, 955号、米国特許第5, 001, 033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0125】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光部材の支持体として特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体が好ましく用いることができる。また、主としてシジジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0126】また、支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-ス-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10μm）をマット剤として含有させてもよい。

【0127】また、支持体として例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することが好ましい。

【0128】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子は、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライ

ト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS<sub>BET</sub>で20m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、30m<sup>2</sup>/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ<sub>s</sub>)は、好ましくは3.0×10<sup>4</sup>~3.0×10<sup>5</sup>A/mであり、特に好ましくは4.0×10<sup>4</sup>~2.5×10<sup>5</sup>A/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤またはチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0129】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT<sub>g</sub>は-40℃~300℃、重量平均分子量は0.2万~100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどが挙げられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0130】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm~10μm、好ましくは0.2μm~5μm、より好ましくは0.3μm~3μmである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100~60:100からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子

の塗布量は $0.005 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、 $0.01 \sim 0.50$ が好ましく、 $0.03 \sim 0.20$ がより好ましく、 $0.04 \sim 0.15$ が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0131】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、EP466,130号に記載されている。

【0132】上述の磁気記録層を有する感材に好ましく用いられるポリエステル支持体について更に記すが、感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023（発明協会；1994.3.15）に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチングリコール、トリエチングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチンテンフタレート、ポリエチンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテンフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチン2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000であ

る。ポリエステルのT<sub>g</sub>は50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0133】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上T<sub>g</sub>未満、より好ましくはT<sub>g</sub>-20℃以上T<sub>g</sub>未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等）の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0134】次に、感光部材を装填することのできるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更にパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在の135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm<sup>3</sup>以下好ましくは25cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0135】更にスプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4,834,306号、同5,226,613号に開

示されている。以上の感光部材は特公平2-32615号、実公平3-39784号に記載されているレンズ付フィルムユニットにも好ましく用いることができる。

【0136】本発明に用いる処理部材の処理層には、少なくとも塩基及び／または塩基プレカーサーを含む。塩基としては無機あるいは有機塩基を用いることができる。無機の塩基としては、特開昭62-209448号記載のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等）、リン酸塩（例えばリン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素アンモニウム・ナトリウム、リン酸水素カルシウム等の第二または第三リン酸塩等）、炭酸塩（例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム等）、ホウ酸塩（例えばホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム等）、有機酸塩（例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等）、特開昭63-25208号記載のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアセチリド、などが挙げられる。

【0137】また有機の塩基としては、アンモニア、脂肪族あるいは芳香族アミン類（例えば1級アミン（例えばメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、アニシジン、*p*-トルイジン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、*m*-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、エタノールアミン、タリウム等）、2級アミン（例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジアリルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-メチルベンジルアミン、*N*-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等）、3級アミン（例えば特開昭62-170954号記載の*N*-メチルモルホリン、*N*-ヒドロキシエチルモルホリン、*N*-メチルピペリジン、*N*-ヒドロキシエチルピペリジン、*N*, *N'*-ジメチルピペラジン、*N*, *N'*-ジヒドロキシエチルピペラジン、ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、*N*, *N*-ジメチルエタノールアミン、*N*, *N*-ジメチルプロパノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-メチルジプロパノールアミン、トリエタノールアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルトリメチレンジアミン、*N*-メチルピロリジン等）、ポリアミン（ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、

ポリアリルアミン、ポリビニルベンジルアミン、ポリ（*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート）、ポリ（*N*, *N*-ジメチルビニルベンジルアミン等）、ヒドロキシルアミン類（例えばヒドロキシルアミン、*N*-ヒドロキシ-*N*-メチルアニリン等）、複素環状アミン類（例えばピリジン、ルチジン、イミダゾール、アミノピリジン、*N*, *N*-ジメチルアミノピリジン、インドール、キノリン、イソキノリン、ポリ-4-ビニルピリジン、ポリ-2-ビニルピリジン等）、アミジン類（例えばモノアミジン、（例えばアセトアミジン、イミダゾタン、2-メチルイミダゾール、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、2-フェニル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、イミノピペリジン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロウンデセン（DBU）等）、ビスあるいはトリスあるいはテトラアミジン、グアニジン類（例えば水溶性のモノグアニジン（例えばグアニジン、ジメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、2-アミノイミダゾリン、2-アミノ-1, 4, 5-テトラヒドロピリミジン等）、特開昭63-70, 845号記載の水不溶性のモノあるいはビスグアニジン、ビスあるいはトリスあるいはテトラグアニジン、4級アンモニウムの水酸化物（例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシド、トリオクチルメチルアンモニウムハイドロオキシド、メチルピリジニウムハイドロオキシド等）などが挙げられる。

【0138】塩基プレカーサーとしては、脱炭酸型、分解型、反応型および錯塩形成型などを用いることができる。本発明においては、欧州特許公開210, 660号、米国特許第4, 740, 445号に記載されているように、塩基プレカーサーとして水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光部材に、錯形成化合物は処理部材に添加するのが望ましいが、この逆も可能である。

【0139】塩基または塩基プレカーサーの使用量は、0.1~20 g/m<sup>2</sup>、好ましくは1~10 g/m<sup>2</sup>である。処理層のバインダーは感光部材同様の親水性ポリマーを用いることができる。処理部材は感光部材同様に硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤は感光部材と同様のものを用いることができる。

【0140】処理部材には前に述べたような、感光部材の黄色フィルター層やアンチハレーション層に用いる染料を転写除去する等の目的で媒染剤を含ませることができる。媒染剤としては、ポリマー媒染剤が好ましい。そ

の例としては、二級および三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分をもつポリマー、これらの四級カチオン基を含むポリマーなどで分子量が5000~20000、特に10000~50000のものである。例えば米国特許2548564号、同2484430号、同3148061号、同6756814号明細書等に開示されているビニルピリジンポリマー、及びビニルピリジニウムカチオンポリマー；米国特許3625694号、同3859096号、同4128538号、英国特許1277453号明細書等に開示されているゼラチン等と架橋可能なポリマー媒染剤；米国特許3958995号、同2721852号、同2798063号、特開昭54-115228号、同54-145529号、同54-126027号明細書等に開示されている水性ゾル型媒染剤；米国特許3898088号明細書に開示されている水不溶性媒染剤；米国特許4168976号

(特開昭54-137333号)明細書等に開示の染料と共有結合を行うことのできる反応性媒染剤；更に米国特許3709690号、同3788855号、同3642482号、同3488706号、同3557066号、同3271147号、同3271148号、特開昭50-71332号、同53-30328号、同52-155528号、同53-125号、同53-1024号明細書に開示してある媒染剤を挙げることが出来る。その他米国特許2675316号、同2882156号明細書に記載の媒染剤も挙げることができる。

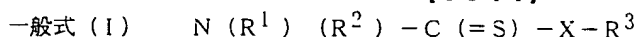
【0141】本発明においては、処理部材に現像停止剤を含ませておき、現像と同時に現像停止剤を働かせても良い。ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレンカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物及びその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253,159号(31)~(32)頁に記載されている。また、特願平6-190529号等に記載のメルカプトカルボン酸の亜鉛塩を感光部材に含有させ、前述した錯形成化合物を処理部材に含有させた組合せは有利である。また、同様にハロゲン化銀のプリントアウト防止剤を処理部材に含ませておき、現像と同時にその機能を発現させても良い。プリントアウト防止剤の例としては特公昭54-164号記載のモノハロゲン化合物、特開昭53-46020号記載のトリハロゲン化合物、特開昭48-45228号記載のハロゲンが脂肪族炭素原子に結合する化合物、特公昭57-8454号に記載のテトラブロムキシレンに代表されるポリハロゲン化合物が挙げられる。また、英国特許第1,005,144号に記載されている1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールのような現

像抑制剤も有効である。また、特願平6-337531号に記載されているピオローゲン化合物も有効である。プリントアウト防止剤の使用量は好ましくは $10^{-4}$ ~1モル/Ag1モル、特に好ましくは $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ モル/Ag1モルである。

【0142】また、処理部材に物理現像核およびハロゲン化銀溶剤を含ませておき、現像と同時に感光部材のハロゲン化銀を可溶化、及び処理層に固定しても良い。物理現像核は、感材より拡散してきた可溶性銀塩を還元して物理現像銀に変換し、処理層に固定させるものである。物理現像核としては、亜鉛、水銀、鉛、カドミウム、鉄、クロム、ニッケル、錫、コバルト、銅、ルテニウムなどの重金属、あるいはパラジウム、白金、銀、金等の貴金属、あるいはこれらの硫黄、セレン、テルル等のカルコゲン化合物のコロイド粒子等の物理現像核として公知のものはすべて使用できる。これらの物理現像核物質は、対応する金属イオンをアスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ハイドロキノン等の還元剤で還元して、金属コロイド分散物をつくるか、あるいは、可溶性硫化物、セレン化合物またはテルル化合物溶液を混合して、水不溶性の金属硫化物、金属セレン化合物または金属テルル化合物のコロイド分散物をつくることによって得られる。これら分散物は、ゼラチンのような親水性バインダー中で形成させるのが好ましい。コロイド銀粒子の調製法は、米国特許第2,688,601号等に記載されている。必要に応じて、ハロゲン化銀乳剤調製法で知られている過剰の塩を除去する、脱塩法をおこなってもよい。これらの物理現像核の大きさは、2~200nmの粒径のものが好ましく用いられる。これらの物理現像核は、処理層に、通常、 $10^{-3}$ ~ $100\text{mg}/\text{m}^2$ 、好ましくは、 $10^{-2}$ ~ $10\text{mg}/\text{m}^2$ 含有させる。物理現像核は、別途調製して塗布液中に添加することもできるが、親水性バインダーを含有する塗布液中で、例えば、硝酸銀と硫化ナトリウム、または、塩化金と還元剤等を反応させて作製してもよい。物理現像核としては、銀、硫化銀、硫化パラジウム等が好ましく用いられる。錯化剤シートに転写した物理現像銀を画像として用いる場合は、硫化パラジウム、硫化銀等が $D_{\min}$ が切れ、 $D_{\max}$ が高いという点で、好ましく用いられる。

【0143】ハロゲン化銀溶剤は、公知のものを使用できる。例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムのようなチオ硫酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムの如き亜硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウムのようなチオシアン酸塩、特公昭47-11386号記載の1,8-ジ-3,6-ジチアオクタン、2,2'-チオジエタノール、6,9-ジオキサー3,12-ジチアテトラデカン-1,14-ジオールのようなチオエーテル化合物、特願平6-325350号記載のウラシル、ヒダントインの如き5ないし6員環のイミド環を有する化合物、特開昭53-14

4319号記載の下記一般式(I)の化合物を用いることができる。アナリティカ・ケミカ・アクタ(Analytica ChemicaActa) 248巻 604~614頁(1991年)記載のトリメチルトリアゾリウムチオレートにメソイオンチオレー



式中、Xは、硫黄原子または酸素原子を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同じであっても異なってもよく、各々、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環残基またはアミノ基を表す。R<sup>3</sup>は脂肪族またはアリール基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は互いに結合して5員または6員のヘテロ環を形成してもよい。上記のハロゲン化銀溶剤を併用して用いてもよい。上記化合物の中でも、亜硫酸塩、ウラシルやヒダントインのような5ないし6員のイミド環を有する化合物が特に好ましい。特にウラシルやヒダントインはカリウム塩として添加すると、処理部材の保存時の光沢低下が改善できる点で好ましい。

【0145】処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量は、0.01~50ミリモル/㎡であり、好ましくは、0.1~30ミリモル/㎡である。より好ましくは、1~20ミリモル/㎡である。感光材料の塗布銀量に対してモル比で、1/20~20倍で、好ましくは1/10~10倍で、より好ましくは、1/3~3倍である。ハロゲン化銀溶剤は、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルプロピルグリコール等の溶媒或いはアルカリまたは酸性水溶液に添加してもよいし、固体微粒子分散させて塗布液に添加してもよい。

【0146】また、特願平6-325350号記載のビニルイミダゾール及び/またはビニルピロリドンの繰り返し単位を構成成分として有するポリマーを処理層に含有させることにより、感光材料中の銀画像の濃度を高めることが可能である。処理部材には、感光部材と同様に、保護層、下塗り層、バック層その他の、種々の補助層があっても良い。処理部材は連続ウェブ上に処理層が設けられていることが好ましい。ここでいう処理部材の連続ウェブとは、処理部材の長さが処理時対応する感光材料の長辺より長さが十分に長く、処理に使用する時にその一部を裁断すること無く使用し、複数の感光材料を処理できる長さを有する形態をいう。一般には、その処理部材の長さが、幅の5倍以上1000倍以下のことをいう。処理部材の幅は任意であるが、対応する感材の幅以上であることが好ましい。

【0147】また、複数の感材を並行し、すなわち感材を複数並べて処理するような形態も好ましい。この場合、処理部材の幅は、感材の幅×同時処理数以上であることが好ましい。このような連続ウェブ処理部材は、感光材料の長さが50cm以上の場合、及び複数の感光材料を連続的に処理する場合に特に有効である。また、このような連続ウェブ処理部材を用いた場合、現像後に感光材料と処理部材を剥離することが容易になる。この連続

ト化合物も好ましい。特願平6-206331号記載のハロゲン化銀を定着して安定化しうる化合物もハロゲン化銀溶剤として使用しうる。

【0144】

ウェブの処理部材は、送りだしロールから供給され、巻き取りロールに巻き取られて廃棄されることが好ましい。特にサイズが大きい感光材料の場合、廃棄が容易である。以上のように、連続ウェブの処理部材は従来のシート状部材に比べ、取扱性が著しく向上する。

【0148】本発明の処理部材に用いられる支持体の厚みは任意であるが、薄いほうが好ましく、特に好ましくは4μm以上、40μm以下である。この場合、単位体積当たりの処理部材の量が多くなるので、上記の処理部材用ロールをコンパクトにできる。支持体の素材についても特に限定はなく、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチンテンフタレート、ポリエチンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作られる合成紙、ポリエチン等の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー(特にキャストコート紙)等が用いられる。

【0149】これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253,159号(29)~(31)頁、特開平1-161,236号(14)~(17)頁、特開昭63-316,848号、特開平2-22,651号、同3-56,955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0150】これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。アルミニウムを蒸着した支持体も好ましく用いることができる。

【0151】本発明においては、カメラ等で撮影した感光部材を現像する方法として、感光部材及び処理部材双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光部材または処理部材に与えた後、感光部材と処理部材を感光層と処理層



が向かい合う形で重ね合わせ、60℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱する。ここで言う水とは一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。本発明では感光部材及び／または処理部材が水で膨潤した状態で貼りあわせられ、加熱される。この膨潤時の膜の状態は不安定であり、水の量を上記の範囲に限定することが、局所的な発色ムラを防ぐのに重要である。最大膨潤に要する水の量は、用いる水の中に測定すべき塗布膜をもつ感光部材または処理部材を浸漬させ、十分膨潤したところで膜厚を測定し、最大膨潤量を計算してから塗布膜の重量を減じれば求めることができる。また、膨潤度の測定法の例はホトグラフィック・サイエンス・エンジニアリング、16巻、449ページ(1972年)にも記載がある。水の付与方法としては、感光部材または処理部材を水に浸漬し、スクウィーゾーラーで余分な水を除去する方法がある。ただし、一定量の水を塗りきりで感光部材または処理部材に付与する方が好ましい。また、水を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光部材または処理部材の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルと前期ノズルを搬送経路上の感光部材または処理部材に向かって変位させるアクチュエータとを有する水塗布装置により水を噴射する方法が特に好ましい。付与する水の温度は、30℃～60℃が好ましい。感光部材と処理部材を重ね合わせる方法の例としては特開昭62-253、159号、特開昭61-147、244号記載の方法がある。

【0152】現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレス、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。本発明の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75、247号、同59-177、547号、同59-181、353号、同60-18、951号、実開昭62-25、944号、特願平4-277、517号、同4-243、072号、同4-244、693号、同6-164、421号、同6-164、422号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム(株)製ビクトロスタット100、同ビクトロスタット200、同ビクトロスタット300、同ビクトロスタット330、同ビクトロスタット50、同ビクトログ

ラフィー3000、同ビクトログラフィー2000などが使用できる。

【0153】本発明に用いる感光部材およびまたは処理部材は加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この発明の発熱要素には、特開昭61-145、544号等に記載のものを利用できる。

【0154】

【実施例】以下、実施例によって本発明の効果を詳しく説明する。

【0155】実施例1

<感光性ハロゲン化銀乳剤の調製方法>良く攪拌しているゼラチン水溶液(水1000ml中に不活性ゼラチン30g、臭化カリウム2g)に、溶剤としてアンモニア・硝酸アンモニウムを溶剤として加えて75℃に保温し、ここに硝酸銀1モルを含む水溶液1000mlと、臭化カリウム1モルと沃化カリウム0.03モルを含む水溶液1000mlを78分かけて同時に添加した。水洗、脱塩の後、不活性ゼラチンを加えて再分散し、球相当径0.76μmのヨード含有率3モル%の沃臭化銀乳剤を調製した。球相当径は、コールターカウンター社のモデルTA-IIで測定した。上記乳剤に、56℃でチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加し、最適に化学増感した。この乳剤に各分光感度に相当する増感色素を、塗布液調液時に添加して感色性を与えた。

【0156】<水酸化亜鉛分散物の調製方法>一次粒子の粒子サイズが0.2μmの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6gおよびポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オセインゼラチン8.5g、水158.5mlを混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188gを得た。

【0157】<発色現像主薬及びカプラーの乳化分散物の調製方法>表1に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、60℃の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、1リットルのステンレス容器中で、直径5cmのディスペンサーのついたディゾルバーにより、10000rpmで20分間分散した。これに、後加水として、表1に示す量の温水を加え、2000rpmで10分間混合した。このようにして、シアン、マゼンタ、イエロー3色のカプラーの乳化分散物を調製した。

【0158】

【表1】

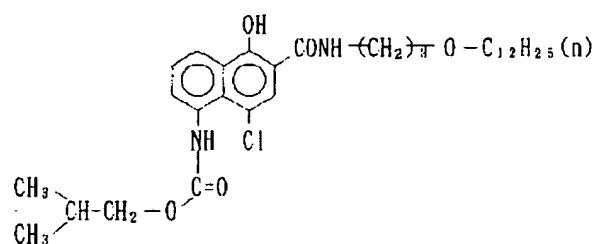
表 1

|   |              | シアン      | マゼンタ     | イエロー     |
|---|--------------|----------|----------|----------|
| 油 | シアンカプラー (1)  | 5.63 g   | —        | —        |
|   | マゼンタカプラー (2) | —        | 6.87 g   | —        |
|   | イエローカプラー (3) | —        | —        | 7.86 g   |
|   | 現像主薬 (4)     | 5.11 g   | 5.11 g   | 5.11 g   |
|   | カブリ防止剤 (5)   | 3.0 mg   | 1.0 mg   | 10.0 mg  |
| 柜 | 高沸点溶媒 (6)    | 5.37 g   | 5.99 g   | 6.49 g   |
|   | 酢酸エチル        | 24.0 ml  | 24.0 ml  | 24.0 ml  |
| 水 | 石灰処理ゼラチン     | 12.0 g   | 12.0 g   | 12.0 g   |
|   | 界面活性剤 (7)    | 0.60 g   | 0.60 g   | 0.60 g   |
|   | 水            | 138.0 ml | 138.0 ml | 138.0 ml |
|   | 後加水          | 180.0 ml | 180.0 ml | 180.0 ml |

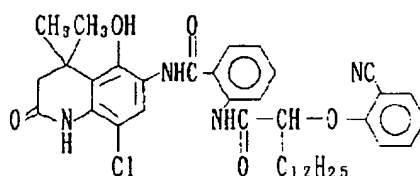
【0159】

【化63】

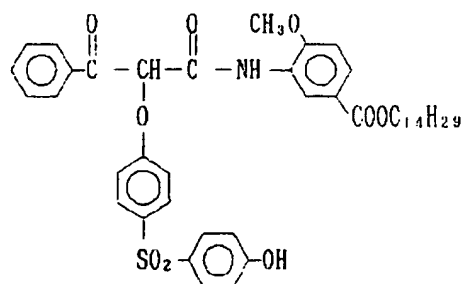
シアンカプラー(1)



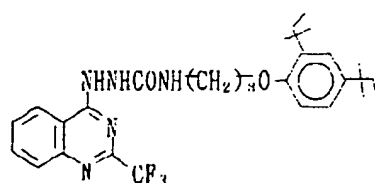
マゼンタカプラー(2)



イエローカプラー(3)



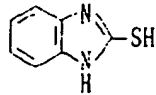
現像主薬 (4)



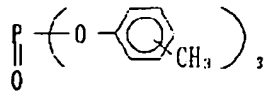
【0160】

【化64】

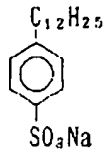
## カブリ防止剤(5)



## 高沸点溶媒(6)



## 界面活性剤(7)



【0161】＜イニローフィルター及びアンチハレーション層用染料組成物の調製＞染料組成物は以下のように乳化分散物として調製し添加した。ロイコ染料と顔色剤および必要に応じて高沸点有機溶媒を秤量し、酢酸エチルを加え、約60℃に加熱溶解させ均一な溶液とし、この溶液100ccに対し、界面活性剤(7)を1.0g、約60℃に加熱した石灰処理ゼラチンの6.6%水溶液190ccを加え、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。表2に示した、2種類の染料分散物を作成した。

【0162】

【表2】

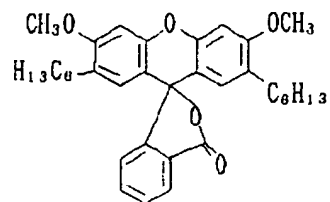
表2

| 化 合 物  | イニローフィルター染料 | アンチハレーション染料 |
|--------|-------------|-------------|
| ロイコ染料Y | 5.32        | —           |
| ロイコ染料B | —           | 4.5         |
| ロイコ染料M | —           | 0.58        |
| 顔色剤    | 30.2        | 15.1        |
| オイル(1) | —           | 10          |
| 酢酸ニチル  | 60          | 75          |

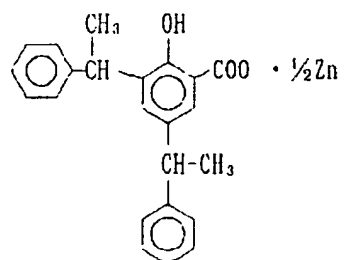
【0163】

【化65】

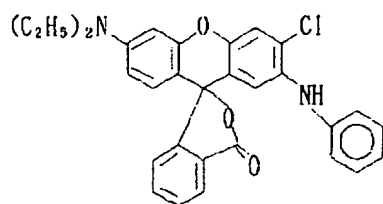
ロイコ染料Y



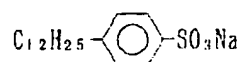
顕色剤



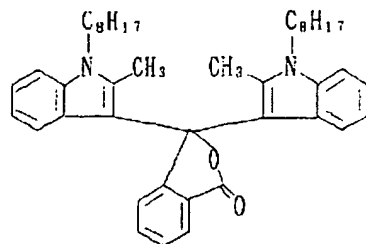
ロイコ染料B



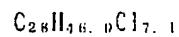
界面活性剤(7)



ロイコ染料M



オイル(1)



【0164】このようにして得られた素材を用いて、表3、表4に示す多層構成の感光部材101を作製した。

【0165】  
【表3】

表3 感光部材101の構成

| 層 構 成             | 添 加 素 材      | 添加量 (mg/m <sup>2</sup> ) |
|-------------------|--------------|--------------------------|
| 第8層 保護層           | 石灰処理ゼラチン     | 1000                     |
|                   | マツト剤 (シリカ)   | 100                      |
|                   | 界面活性剤 (8)    | 100                      |
|                   | 界面活性剤 (9)    | 300                      |
|                   | 水溶性ポリマー (10) | 20                       |
| 第7層 中間層           | 石灰処理ゼラチン     | 400                      |
|                   | 界面活性剤 (9)    | 15                       |
|                   | 水酸化亜鉛        | 1200                     |
|                   | 水溶性ポリマー (10) | 15                       |
| 第6層<br>イエロー発色層    | 石灰処理ゼラチン     | 1450                     |
|                   | 感光性ハロゲン化銀乳剤  | 銀換算 800                  |
|                   | 増感色素 (12)    | 2.65                     |
|                   | イエローカプラー (3) | 629                      |
|                   | 現像主薬 (4)     | 409                      |
|                   | カブリ防止剤 (5)   | 0.8                      |
|                   | 高沸点溶媒 (6)    | 519                      |
|                   | 界面活性剤 (7)    | 48                       |
|                   | 水溶性ポリマー (10) | 20                       |
| 第5層 中間層<br>(イエロー) | 石灰処理ゼラチン     | 1000                     |
|                   | ロイコ染料Y       | 250                      |
|                   | 界面活性剤 (9)    | 8                        |
|                   | 水溶性ポリマー (10) | 5                        |
|                   | 硬膜剤 (11)     | 65                       |
| 第4層<br>マゼンタ発色層    | 石灰処理ゼラチン     | 1800                     |
|                   | 感光性ハロゲン化銀乳剤  | 銀換算 500                  |
|                   | 増感色素 (13)    | 0.07                     |

【0166】

【表4】

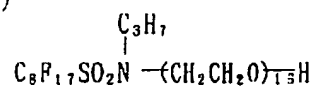
表4 感光部材101の構成(つづき)

|                        |              |         |
|------------------------|--------------|---------|
| 第4層<br>マゼンタ発色層         | 増感色素 (14)    | 0.71    |
|                        | 増感色素 (15)    | 0.19    |
|                        | マゼンタカプラー (2) | 423     |
|                        | 現像主薬 (4)     | 281     |
|                        | カブリ防止剤 (5)   | 0.06    |
|                        | 高沸点溶媒 (6)    | 330     |
|                        | 界面活性剤 (7)    | 33      |
|                        | 水溶性ポリマー (10) | 14      |
| 第3層 中間層                | 石灰処理ゼラチン     | 1000    |
|                        | 界面活性剤 (9)    | 8       |
|                        | 水酸化亜鉛        | 1200    |
|                        | 水溶性ポリマー (10) | 5       |
| 第2層<br>シアン発色層          | 石灰処理ゼラチン     | 720     |
|                        | 感光性ハロゲン化銀乳剤  | 銀換算 350 |
|                        | 増感色素 (16)    | 1.52    |
|                        | 増感色素 (17)    | 1.03    |
|                        | 増感色素 (18)    | 0.05    |
|                        | シアンカプラー (1)  | 250     |
|                        | 現像主薬 (4)     | 204     |
|                        | カブリ防止剤 (5)   | 0.12    |
|                        | 高沸点溶媒 (6)    | 215     |
|                        | 界面活性剤 (7)    | 24      |
|                        | 水溶性ポリマー (10) | 10      |
| 第1層<br>アンパルーション層       | 石灰処理ゼラチン     | 1000    |
|                        | ロイコ染料B       | 221     |
|                        | ロイコ染料M       | 28      |
|                        | 顕色剤          | 740     |
|                        | オイル(1)       | 431     |
|                        | 界面活性剤 (1)    | 46      |
| 透明PETベース (100 $\mu$ m) |              |         |

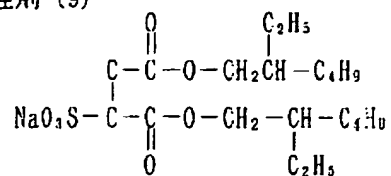
【0167】

【化66】

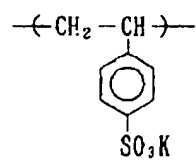
## 界面活性剤 (8)



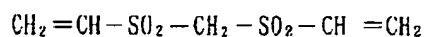
## 界面活性剤 (9)



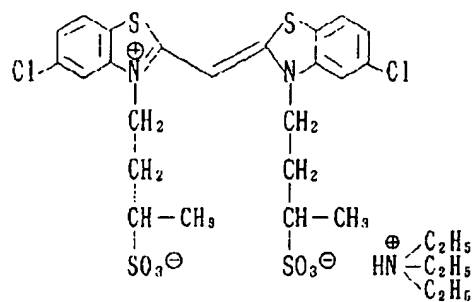
## 水溶性ポリマー (10)



## 硬膜剤 (11)



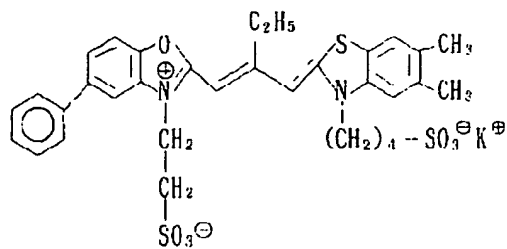
## 増感色素 (12)



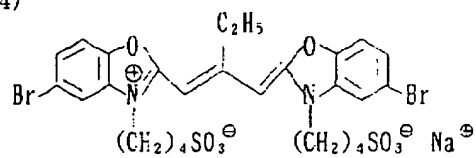
【0168】

【化67】

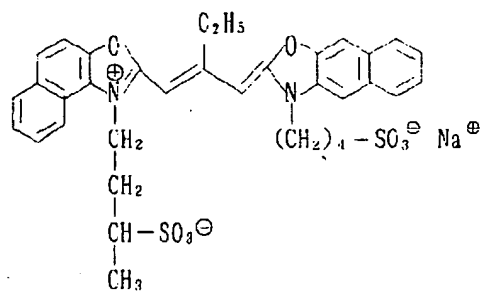
増感色素 (13)



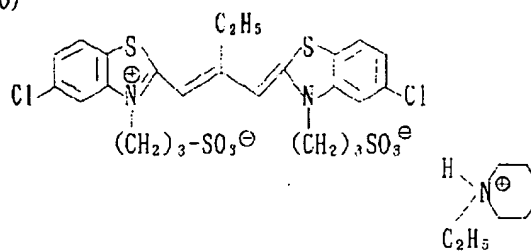
増感色素 (14)



増感色素 (15)



増感色素 (16)

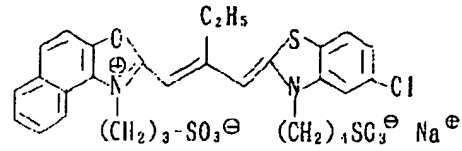


【0169】

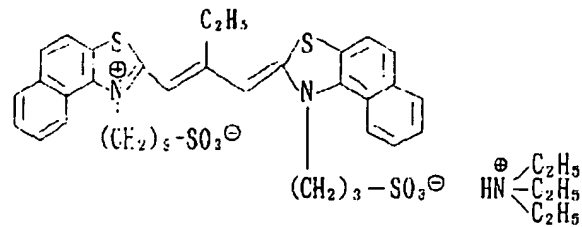
【化68】



## 増感色素 (17)



## 増感色素 (18)



【0170】更に表5、表6に示す内容の処理部材R-1を作成した。

【0171】

【表5】

表5

| 層構成                      | 添加素材         | 添加量( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) |
|--------------------------|--------------|-------------------------------|
| 第4層 保護層                  | 酸処理ゼラチン      | 220                           |
|                          | 水溶性ポリマー (19) | 60                            |
|                          | 水溶性ポリマー (20) | 200                           |
|                          | 添加剤 (21)     | 80                            |
|                          | 硫化バリウム       | 3                             |
|                          | 硝酸カリウム       | 12                            |
|                          | マツノ剤 (22)    | 10                            |
|                          | 界面活性剤 (9)    | 7                             |
|                          | 界面活性剤 (23)   | 7                             |
|                          | 界面活性剤 (24)   | 10                            |
| 第3層 中間層                  | 石灰処理ゼラチン     | 240                           |
|                          | 水溶性ポリマー (20) | 24                            |
|                          | 硬膜剤 (25)     | 180                           |
|                          | 界面活性剤 (7)    | 9                             |
| 第2層 塩基発生層                | 石灰処理ゼラチン     | 2400                          |
|                          | 水溶性ポリマー (20) | 360                           |
|                          | 水溶性ポリマー (26) | 700                           |
|                          | 水溶性ポリマー (27) | 900                           |
|                          | 高沸点溶媒 (28)   | 2000                          |
|                          | 添加剤 (29)     | 20                            |
|                          | ヒダントインカリウム   | 260                           |
|                          | ピコリン酸アニジン    | 2910                          |
|                          | キノリン酸カリウム    | 225                           |
|                          | キノリン酸テトリウム   | 180                           |
| 第1層 下塗り層                 | 石灰処理ゼラチン     | 280                           |
|                          | 水溶性ポリマー (19) | 12                            |
|                          | 界面活性剤 (9)    | 14                            |
|                          | 硬膜剤 (25)     | 185                           |
| 支持体A (63 $\mu\text{m}$ ) |              |                               |

【0172】

【表6】

表6 支持体Aの構成

| 層名称    | 組成物   | 重量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) |
|--------|---|-------------------------------|
| 表面下塗り層 | 石灰処理ゼラチン  | 100                           |
| ポリマー層  | ポリエチレンテレフタレート                                     | 62500                         |
| 裏面下塗り層 | ポリマー (メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体) | 1000                          |
|        | PMMAラテックス   | 120                           |

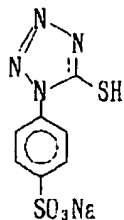
【0173】

【化69】

水溶性ポリマー (19) (カップバー)  
κ-カラギーナン

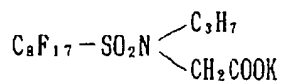
水溶性ポリマー (20) スミカゲル L-5 H (住友化学 (株) 製)

添加剤 (21)

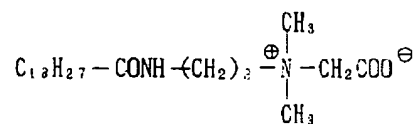


マット剤 (22) SYLOID 79 (富士デヴィソン製)

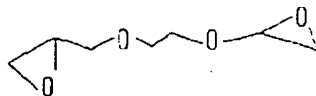
界面活性剤 (23)



界面活性剤 (24)



硬膜剤 (25)



水溶性ポリマー (26)

デキストラン (分子量 7 万)

水溶性ポリマー (27)

MP ポリマー MP 102 (クラレ (株) 製)

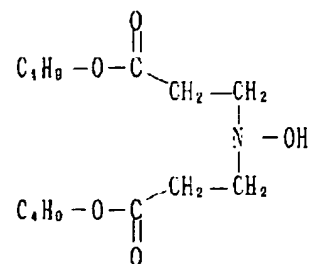
【0174】

高沸点溶媒 (28)

【化70】

塩パラ 40 (味の素 (株) 製)

添加剤 (29)



【0175】作成した感光部材 101 を通常の 135 ネ

ガフィルムサイズに裁断し、穿孔し、カメラに装填して人物とマクベスチャートを撮影した。この撮影済感光部材に40℃の水を15cc/m<sup>2</sup>（最大膨潤量の45%に相当）付与後、処理部材R-1と重ね、83℃のヒートドラムで感光部材のバック面から20秒間加熱した。処理部材R-1を感光部材101から引き剥がすと感光部材上にネガ画像が得られた。この画像をCCDラインスキャナー（Topaz、ライノタイプ、ヘル社製）で読み取り、パーソナルコンピュータ上で画像処理後、熱現像プリンター（PICTOGRAPHY3000、富士写真フイルム社製）で出力したところ、粒状、シャープネスともコンベ

ンショナル写真同等の良好な人物像のプリントが得られた。

#### 【0176】実施例2

実施例1において、感光部材101に使用した発色現像主薬及びカップラーの組み合わせを下記の表6に示すように変更した以外は全く同様にして感光部材102～105を作成した。なお、各素材の使用量は感光部材101と等モル量である。

#### 【0177】

#### 【表7】

表7

| 感光部材 | RL   |       | GL   |       | BL   |       |
|------|------|-------|------|-------|------|-------|
|      | 主薬   | カップラー | 主薬   | カップラー | 主薬   | カップラー |
| 102  | D-1  | C-48  | D-1  | C-22  | D-34 | C-77  |
| 103  | D-1  | C-48  | D-24 | C-27  | D-34 | C-77  |
| 104  | D-34 | C-119 | D-24 | C-27  | D-46 | C-100 |
| 105  | D-34 | C-119 | D-24 | C-27  | D-27 | C-96  |

【0178】得られた感光部材102～105を実施例1と同様に撮影、現像処理を行ったところ、いずれも感光部材上にネガ画像が得られ、実施例1と同様に読み取り、画像処理後、熱現像プリンター（PICTOGRAPHY3000）で出力したところ良好な画像が得られた。また、感光部材101～105を45℃80%の環境下、3日放

置後、同様の処理を行ったところ、いずれも良好な画像を得ることができた。

#### 【0179】

【発明の効果】本発明により、簡易な熱現像処理によって、粒状、シャープネスに優れたカラー画像を迅速に得ることが可能になった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**